

УДК 541.515

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОН-РАДИКАЛЫ И ИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

А. С. Морковник, О. Ю. Охлобыстин

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

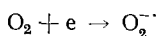
Библиография — 381 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

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

1. ВВЕДЕНИЕ

Солеобразные производные анион-радикала молекулярного кислорода стали известны задолго до того, как их истинная природа могла быть понята. Так, супероксид калия, $K^+O_2^{\cdot-}$, был описан Тенаром и Гей-Люссаком еще в 1811 г.¹ 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 Боденштейном², 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» $MO_2^{\cdot-}$.^{3, 4}

Существует разительный контраст между повсеместной распространенностью анион-радикала $O_2^{\cdot-}$ 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 $O_2^{\cdot-}$, $O^{\cdot-}$, $O_3^{\cdot-}$.⁵ Имеющиеся данные позволяют считать, что адсорбированные кислородные анион-радикалы обуславливают гетерогенно-каталитическое окисление различных веществ кислородом^{5, 6}. Образование анион-радикала $CO_2^{\cdot-}$, возможно, является первой стадией фиксации уголекислоты в процессе фотосинтеза⁷. Данные по изучению спектров ЭПР неорганических ион-радикалов обобщены в⁸.

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

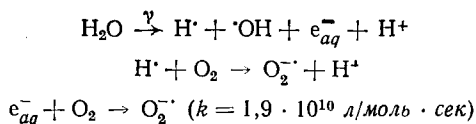
II. АНИОН-РАДИКАЛ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА

1. Методы получения и физико-химические свойства

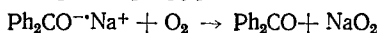
Молекулярный кислород обладает существенным положительным сродством к электрону ($0,87 \pm 0,13$ эв)⁹; по этой причине основные методы получения супероксидных соединений связаны с восстановлением кислорода. Супероксиды калия, рубидия и цезия образуются при сгорании этих металлов на воздухе или в кислороде¹⁰⁻¹³. Натрий образует при сгорании перекись, так как супероксид натрия термически нестабилен и уже при 80—90° разлагается на перекись натрия и кислород¹⁴. Обратная реакция протекает при высоком давлении и используется в качестве промышленного способа получения NaO₂¹⁵.

Наименьшей стабильностью из всех ионно-построенных супероксидов отличаются супероксиды лития и щелочноземельных металлов, получаемые озонированием перекисей этих металлов при низких температурах^{16, 17}. Супероксид бария устойчив лишь при температурах ниже —50°¹⁷.

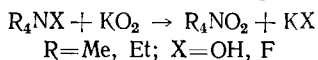
Короткоживущий в водных растворах супероксидный анион-радикал (СОАР) генерируется при захвате молекулярным кислородом гидратированного электрона¹⁸:



В препаративном отношении наиболее удобным методом получения супероксидов натрия и калия является восстановление кислорода растворами металлов (в жидком аммиаке)^{19, 20} или кетиллами, например, натрийбензофеноном в тетрагидрофуране^{21, 22}:



Супероксиды тетраметил- и тетраэтиламмония могут быть получены по реакции обмена между KO₂ и соответствующей гидроокисью тетраалкиламмония²³⁻²⁵. Вместо гидроокиси тетраметиламмония для получения Me₄NO₂ может быть использован фтористый тетраметиламмоний²³; тетраалкиламмонийсупероксиды экстрагируют жидким аммиаком:



Тетраметил- и тетраэтиламмонийсупероксиды — желтые вещества с т. пл. 97°²³ и 50°²⁵ соответственно. В отличие от термически стабильных супероксидов калия, рубидия и цезия разложение тетраалкиламмонийсупероксидов интенсивно протекает уже при 100°^{23, 24}.

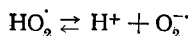
В последние годы разработаны удобные способы препаративного электрохимического восстановления молекулярного кислорода в апротонных средах, приводящие к образованию растворов тетраалкиламмонийсупероксидов²⁶⁻³¹. Обычно раствор фонового электролита R₄NX в

апротонном растворителе (диметилформамид, диметилсульфоксид, пиридин, ацетонитрил) подвергают электролизу при контролируемом потенциале ($-1,0$ в) в токе газообразного кислорода; в качестве катода используют ртуть, платину, золото. Образующиеся окрашенные растворы при низкой температуре дают сигнал ЭПР, отвечающий СОАР^{26, 27, 30}. Показано³², что СОАР генерируется также при одноэлектронном окислении перекиси водорода щелочным раствором периодата натрия.

Супероксиды щелочных металлов мало растворимы в органических растворителях. Впрочем, растворимость KO_2 в диметилсульфоксиде достаточна для получения спектров ЭПР³³. Низкая растворимость щелочных супероксидов долгое время тормозила изучение их органических реакций. Положение существенно изменилось после разработки способов синтеза растворимых в апротонных растворителях тетраалкиламмоний-супероксидов, а также с открытием в 1975 г. того факта, что супероксид калия растворяется в диметилсульфоксиде³⁴ и даже в бензоле³⁵ в присутствии краун-эфиров.

Кристаллическая решетка KO_2 построена из правильно чередующихся ионов K^+ и $\text{O}_2^{\cdot-}$ по типу хлористого калия⁴⁵. У NaO_2 решетка кубическая, гранецентрированная, типа пирита³⁶. Длина связи в $\text{O}_2^{\cdot-}$ -ионе $1,29 \text{ \AA}$ ³⁷.

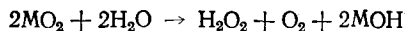
Сопряженной кислотой СОАР как основания является свободный гидропероксильный радикал:



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

2. Химические свойства

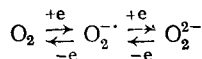
В водных растворах щелочные и тетраалкиламмониевые супероксиды неустойчивы и быстро дисмутируют до перекиси водорода и кислорода⁴¹:



При переходе к сильнощелочным растворам скорость дисмутации значительно замедляется⁴². Раствор KO_2 в 8 М КОН, полученный при -50° , дает сигнал ЭПР иона $\text{O}_2^{\cdot-}$ ⁴³. (Интересно, что KO_2 не реагирует с раствором хлористого водорода в сухом эфире даже при комнатной температуре⁴⁴.)

Несмотря на кажущуюся простоту электронной структуры, анион-радикал $\text{O}_2^{\cdot-}$ 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.

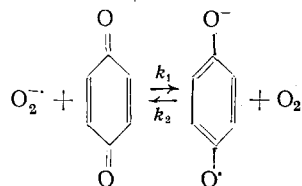
Благодаря промежуточному положению в редокс-триаде



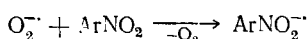
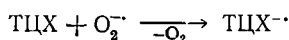
СОАР обладает двойственной реакционной способностью: в зависимости от характера субстрата он может выступать и как донор, и как акцептор электрона.

Исследования последних лет показали, что СОАР способен отдавать один электрон тетрацианхинодиметану (ТЦХ)³³, хинонам⁴⁵⁻⁴⁹, моно- и динитробензолам^{33, 50}, превращая их в анион-радикалы (зафиксирован-

ные методом ЭПР):

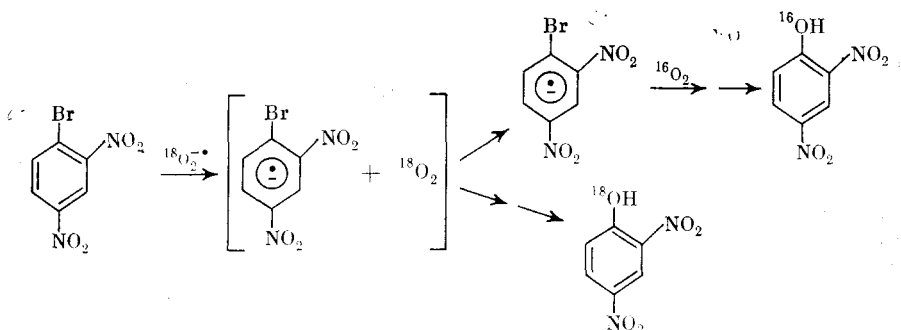


$$(k_1 = 1,1 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}, k_2 = 10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}^{47})$$



Образующиеся анион-радикалы ароматических нитропроизводных способны к дальнейшим превращениям под действием кислорода (а также избыточного СОАР); в частности, в случае динитробензолов происходит замена одной из нитрогрупп гидроксильной⁵⁰.

При действии KO_2 в присутствии краун-эфира на галогеннитро- и галогендинитробензолы замена на гидроксил подвергаются атомы галогена⁵⁰. По мнению авторов⁵⁰, первой стадией этих превращений является не классическое нуклеофильное замещение, а перенос электрона с СОАР 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 *м*-бромнитробензола. В пользу одноэлектронного характера первой стадии свидетельствует, в частности, взаимодействие K^{18}O_2 с 2,4-динитробензолом в растворе, насыщенном $^{16}\text{O}_2$. Лишь менее 10% образовавшегося 2,4-динитрофенола содержало изотоп ^{18}O ⁵⁰.



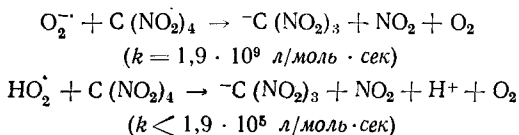
Реакционная способность 2,4-динитрогалогенбензолов по отношению к KO_2 падает в ряду $\text{F} > \text{Br} \sim \text{I} > \text{Cl}$ ⁵⁰, тогда как для реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду характерна последовательность $\text{F} > \text{Cl} \sim \text{Br} \sim \text{I}$ ⁵¹.

Тот факт, что взаимодействие анион-радикалов галогеннитробензолов с кислородом может приводить к нитрофенолам, следует и из кинетических данных по реакции *п*-нитрохлорбензола с метилатом натрия в присутствии кислорода⁵².

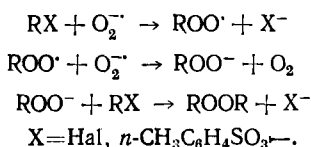
Интересное превращение наблюдали авторы работы³³, показавшие методом ЭПР, что действие KO_2 на *п*-нитротолуол приводит к образованию анион-радикала *п*-нитробензальдегида, который, по-видимому, является продуктом дальнейших превращений анион-радикала *п*-нитротолуола в присутствии кислорода и избытка KO_2 .

Из других реакций СОАР как одноэлектронного восстановителя можно указать на восстановление феррицитохрома с в ферроцитохром с²⁹, нитросинего тетразолиевого до соответствующего формазана⁵³ и тетранитрометана в анион нитроформа^{29, 39}.

Сопряженная по отношению к СОАР кислота (радикал HO_2^\cdot) — более слабый донор электрона, чем сам СОАР³⁹:

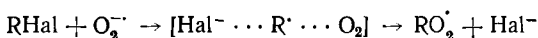


Взаимодействие СОАР с алкилгалогенидами (тозилатами) приводит главным образом к перекисям алкилов^{54–59}. Предложен трехстадийный механизм реакции, в котором первой стадией является бимолекулярное нуклеофильное замещение с участием СОАР в качестве нуклеофила^{51, 52, 55}:



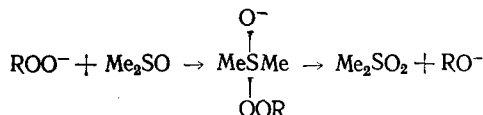
Основанием для такого вывода послужил факт обращения конфигурации углеродного атома, связанного с галогеном (тозильной группой) в реакциях KO_2 с оптически активными галогенидами или тозилатами^{55, 60}. Кроме того, порядок изменения реакционной способности алкилгалогенидов такой же, как и в обычных реакциях $\text{S}_\text{N}2$ -типа (*перв* > *втор* > *трет*; $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$)^{55, 60, 61}.

Формальная схема $\text{S}_\text{N}2$ не исключает возможности одноэлектронного переноса как одной из стадий брутто-реакции^{62, 63}. В этой связи привлекает внимание предположение⁵⁹, что начальной стадией обсуждаемой реакции является восстановление галогенида:



Такой механизм представляется достаточно вероятным, так как СОАР, как указывалось выше, является довольно эффективным донором электрона, а органические галогениды способны акцептировать электрон (см., например, ^{64–68}). Обращение конфигурации в этом случае определяется лишь направлением атаки RNaI со стороны, противоположной атому галогена.

Образование спиртов⁶⁰ в качестве основных продуктов при реакции алкилгалогенидов (тозилатов) с KO_2 в диметилсульфоксиде протекает с участием растворителя⁵⁸. «Нормально» образующийся ион ROO^- реагирует с диметилсульфоксидом быстрее, чем с RX :



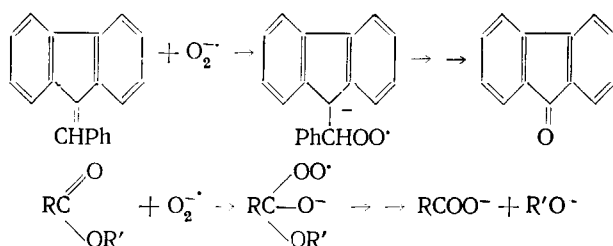
Аналогичную реакцию аниона гидроперекиси трифенилметила, приводящую к трифенилкарбинолу, наблюдали в⁶⁹.

Расщепление тозилатов и мезилатов до соответствующих спиртов при действии KO_2 в диметилсульфоксиде, протекающее с полным обращением конфигурации у атома углерода и представляющее собой цен-

ный синтетический прием в химии простагландинов^{70, 71}, по-видимому также включает в себя взаимодействие соответствующих гидроперекисных анионов с диметилсульфоксидом.

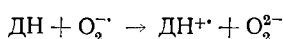
Ангидриды⁵⁴ и хлорангидриды кислот^{44, 55, 72} при обработке KO_2 с хорошими выходами превращаются в перекиси ацилов, причем реакция протекает в неводной среде. В противоположность реакциям KO_2 с алкил- и ацилгалогенидами из триметилхлорсилана и KO_2 образуется с высоким выходом лишь гексаметилдисилоксан⁴⁴.

В реакциях СОАР с бензилиденфлуореноном⁵⁵ и сложными эфирами^{73, 74} постулировано первоначальное нуклеофильное присоединение СОАР:

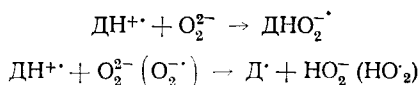


В пользу предложенной схемы говорит тот факт, что при расщеплении ацетата (—)-(R)-октанола-2 практически полностью сохраняется конфигурация хирального атома углерода⁷³.

Несмотря на то, что электрохимическое восстановление СОАР до аниона O_2^{2-} хорошо известно^{28, 75}, до сих пор нет работ, в которых была бы четко идентифицирована аналогичная реакция под действием химических доноров электрона (ДН), т. е. реакция вида

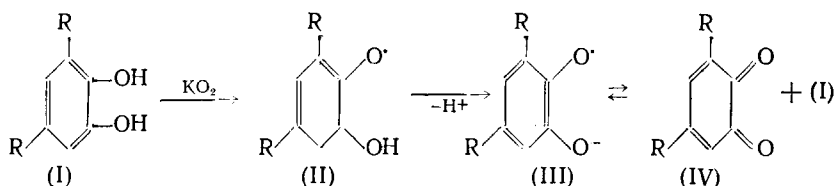


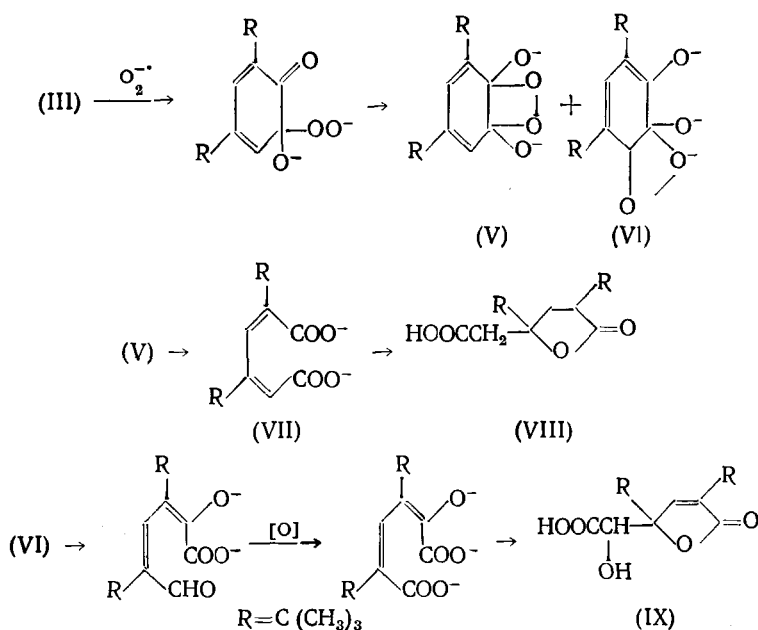
Изучение такого рода превращений существенно осложняется тем, что стадия переноса электрона маскируется последующими быстрыми процессами. Например, перенос электрона в некоторых случаях должен сопровождаться рекомбинацией или отрывом протона под действием O_2^{2-} :



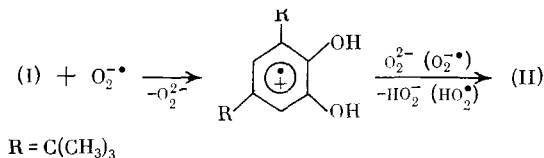
Если в первом случае суммарным результатом реакции является присоединение СОАР к субстрату ($\text{ДН} + \text{O}_2^{\cdot -} \rightarrow \text{ДНО}_2^{\cdot -}$), то последний случай формально можно классифицировать как реакцию $\text{S}_{\text{H}}2$ -типа ($\text{ДН} + \text{O}_2^{\cdot -} \rightarrow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

3,5-Ди-*трет*-бутилпирокатехин (I) при действии KO_2 превращается главным образом в смесь 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (IV) и соединений (VIII) и (IX)⁷⁶. Методом ЭПР показано наличие в реакционной смеси анион-радикала (III)⁷⁷.





Промежуточная малоустойчивая дикислота (VII) с небольшим выходом выделена препаративно⁷⁷. Весьма вероятно, что первая стадия превращения в действительности состоит из двух таких реакций:



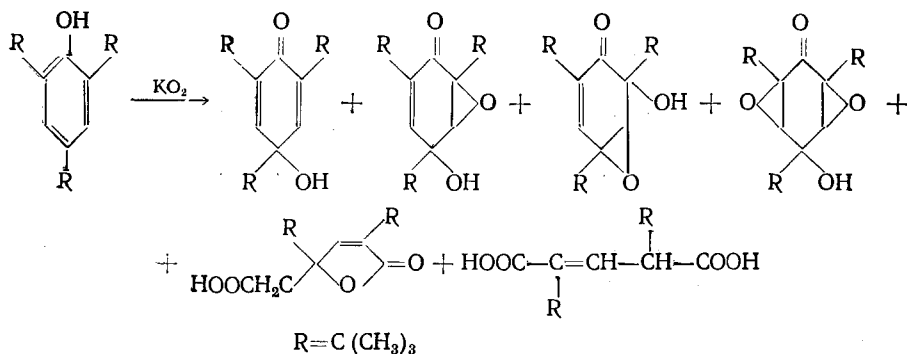
Действительно, отрыву атома водорода в фенолах, протекающему при действии различных окислителей, предшествует стадия переноса электрона с молекулы фенола на окислитель, сопровождающаяся быстрым депротонированием образующегося катион-радикала фенола⁷⁸. Аналогичная схема принята для отрыва атома водорода от алифатических спиртов под действием анион-радикала $SO_4^{\bullet -}$ ^{79, 80}.

Интересно отметить, что окисление щелочных растворов пирокатехина (I) кислородом также приводит к о-хинону (IV)⁸¹; более того, при соответствующих условиях возможно даже образование и соединения (VIII)⁸². По-видимому, аналогия в продуктах реакций многоатомных фенолов с кислородом и с СОАР связана с тем, что в реакциях окисления многоатомных фенолов молекулярным кислородом участвует СОАР. Высказанное соображение согласуется с данными ряда работ⁸³⁻⁸⁷, в которых указывается на способность многоатомных фенолов восстанавливать кислород в присутствии оснований.

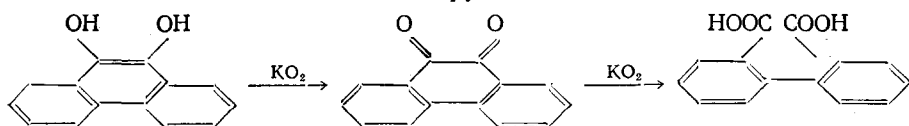
Окисление пирокатехина (I) кислородом воздуха в присутствии одноклористой меди приводит к *цис*, *цис*-ди-*трет*-бутилмуконовой кислоте⁸⁸, которая, как указывалось ранее, образуется также при окислении этого пирокатехина действием KO_2 ⁷³. В этом случае происходит предварительная активация кислорода путем образования его комплекса с Cu_2Cl_2 , в котором дикислородная группа по своей реакционной способ-

ности по отношению к пирокатехину (I), по-видимому, подобна иону $O_2^{\cdot-}$ в KO_2 .

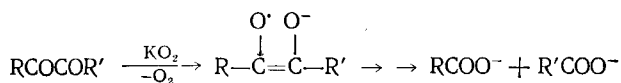
Действие супероксида калия в присутствии 18-краун-6-эфира на 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол приводит к весьма сложной смеси продуктов⁸⁹:



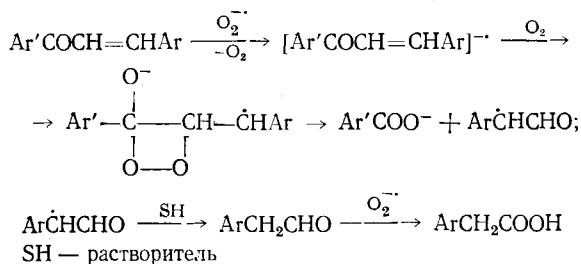
Окисление 9,10-диоксифенантрена под действием KO_2 приводит к 9,10-фенантренхинону и дифеновой кислоте^{54, 76}, не способным превращаться далее под действием KO_2 в другие соединения:



Расщепление фрагмента $—CO—CO—$ является довольно общей реакцией СОАР и обычно приводит к карбоновым кислотам, образующимся с хорошими выходами^{54, 90, 91}. Хотя авторы⁹¹, изучавшие реакцию KO_2 с бензилом и его производными, говорят об окислительном расщеплении бензилов KO_2 , однако это, очевидно, следует относить лишь к конечному результату, так как более вероятно, что реакция в действительности начинается с переноса электрона от СОАР к бензилу:

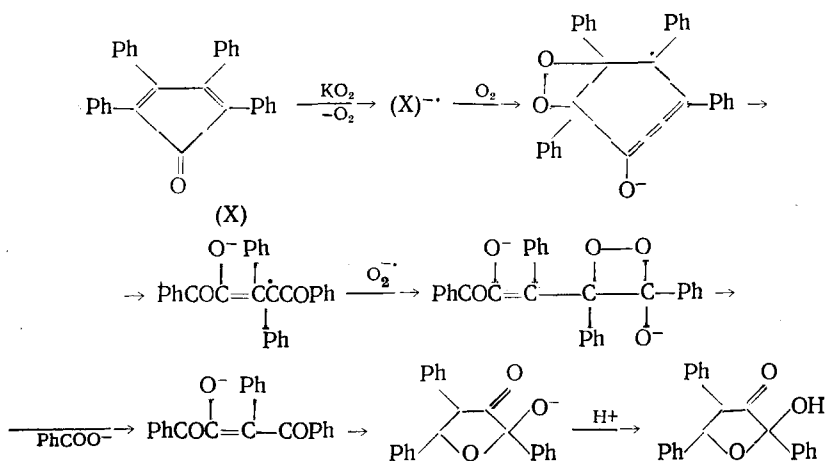


Сходный механизм принят для расщепления халконов⁹²:

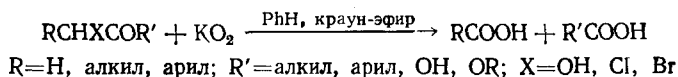


В отдельных опытах было показано, что альдегиды при реакции с KO_2 действительно способны к превращению в соответствующие карбоновые кислоты^{54, 92}.

Тетрациклон (X) при действии супероксида калия гладко превращается в 2-окси-2,4,5-трифенилфуранон-3^{35, 92}:



Расщепление связей С—С также наблюдается при действии СОАР на различные другие карбонильные производные⁹¹.

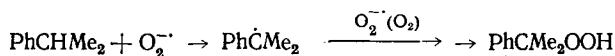


Как видно из приведенных примеров, СОАР способен расщеплять до карбоновых кислот весьма обширный круг карбонильных соединений.

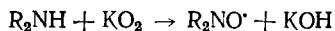
Рассматривая реакции СОАР с органическими субстратами, сопровождающиеся расщеплением связей С—С, следует отметить, что ключевым моментом во всех таких реакциях, по-видимому, является образование лабильных диоксетанов, которые, как известно, легко распадаются на карбонильные соединения⁹³.

Аскорбиновая кислота легко дегидрируется действием СОАР до дегидроаскорбиновой^{94, 95} ($k=2,7 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}^{95}$).

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

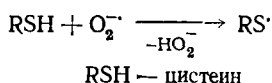


При изучении реакций KO_2 со вторичными жирными и ароматическими аминами показано (методом ЭПР) образование нитроксидных радикалов³³. Реакция протекает также и в отсутствии молекулярного кислорода:

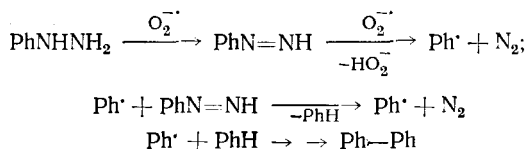


Вторичные спирты (изопропанол, бензгидрол) окисляются NaO_2 в кетоны (выходы ацетона и бензофенона равны 33 и 55% соответственно)⁹⁶.

Найдено⁹⁷, что СОАР способен к отрыву атома водорода от цистеина; гидропероксильный радикал в эту реакцию не вступает.



В обычных условиях реакция KO_2 с фенилгидразином в присутствии дициклогексил-18-краун-6-эфира может служить источником фенильных радикалов⁹⁸:

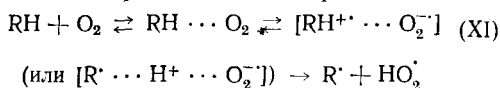


При окислении в тех же условиях других соединений со связью N—N образуются следующие продукты⁹⁸ (в скобках указан выход, %): из бензилгидразина — толуол (54), бензойная кислота (15), бензиловый спирт (6), бензальдегид (6); из *n*-октилгидразина — *n*-октан (32); из 1,1-дифенилгидразина — N-нитрозодифениламин (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 π -электронодефицитными системами (нитроароматические соединения), так и с π -электроноизбыточными соединениями (фенолы), а также с нуклеофилами типа аминов.

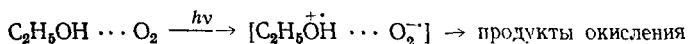
3. Реакции, протекающие с промежуточным образованием СОАР

Приняв ту точку зрения, что после предварительного комплексообразования реагирующих частиц перемещением ядер атомов друг относительно друга обычно предшествует перенос электрона⁶³, окисление различных соединений кислородом можно представить схемой:



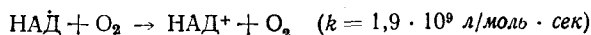
В частности, так трактуются результаты исследования кинетики окисления *o*-ксилола кислородом⁹⁹. При таком рассмотрении механизма окисления наблюдающаяся обычно тенденция к возрастанию легкости окисления органических соединений кислородом с увеличением их способности к передаче электрона получает естественное объяснение.

Перенос электрона в КПЗ (XI) может быть вызван, по-видимому, также облучением системы $\text{RH}-\text{O}_2$ светом с длиной волны, лежащей в полосе поглощения процесса переноса заряда^{100–102}, например¹⁰²:



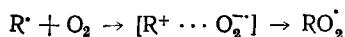
Одним из типов реакций, в которых возможно образование СОАР, является реакция нейтральных свободных радикалов с кислородом. Так, отмечается¹⁰³, что радикал, полученный при одноэлектронном восстановлении окисленной формы никотинамидадениндинуклеотида (НАД⁺) в водных растворах, обладает значительно меньшей стабильностью в присутствии кислорода, чем в его отсутствие. Это объясняется протека-

нием процесса

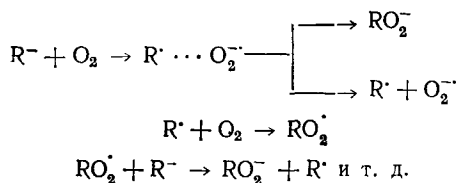


сопровождающегося, по-видимому, разложением образующегося СОАР под действием воды.

Весьма интересно, что скорость реакции с кислородом возрастает параллельно с ростом восстановительных свойств радикала в ряду $\cdot\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH} \sim \cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OH} < \cdot\text{CH}_2\text{OH} < (\text{Me})_2\text{C}\cdot\text{OH} < \cdot\text{COOH}^{101}$. Одно из возможных объяснений этого — перенос электрона¹⁰⁴:



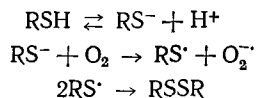
В настоящее время известно довольно много примеров, характеризующих способность карбанионов и криптокарбанионов выступать в качестве донора электрона. Существенные успехи достигнуты здесь в последние годы, когда было показано, что эта способность реализуется в ряде фундаментальных реакций металлорганической химии¹⁰⁵. Основным принципом одноэлектронного окисления карбанионов кислородом сформулирован Расселом⁶⁹:



Образование свободных радикалов в реакциях металлорганических соединений с кислородом — надежно установленный факт^{106–108}. Очевидно, переносу электрона с карбаниона на кислород должна предшествовать координация атома кислорода по атому металла¹⁰⁸. Сходная схема принята и для окисления кислородом различных металлорганических соединений с ковалентной связью С — металл¹⁰⁸.

Аналогично — с переносом электрона к кислороду — протекает окисление некоторых О-анионов (см. также стр. 1988). Реакция расплавленных гидроокисей калия, рубидия и цезия с кислородом при 410° приводит к образованию смеси перекиси и супероксида соответствующего металла¹⁰⁹. Перегруппировка Фаворского по данным¹¹⁰ включает стадию одноэлектронного восстановления кислорода щелочным енолятом.

Для низкотемпературного окисления меркаптанов кислородом предложен следующий механизм, включающий одноэлектронный перенос от аниона R^- ¹¹¹:

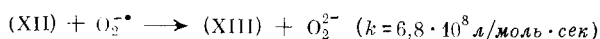
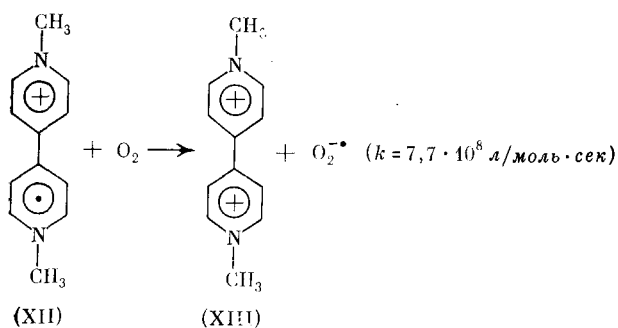


Участие СОАР в окислении меркаптанов кислородом продемонстрировано с использованием супероксиддисмутазного теста¹¹² (см. ниже).

Интересно, что при переходе от CH_3OH 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_3O^- в указанном ряду¹¹⁴, 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.

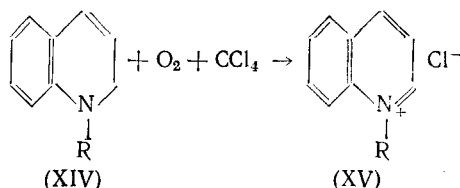
Методом импульсного радиолиза показано, что реакция катион-радикала параквата с кислородом в водном растворе протекает в две стадии ¹¹³:



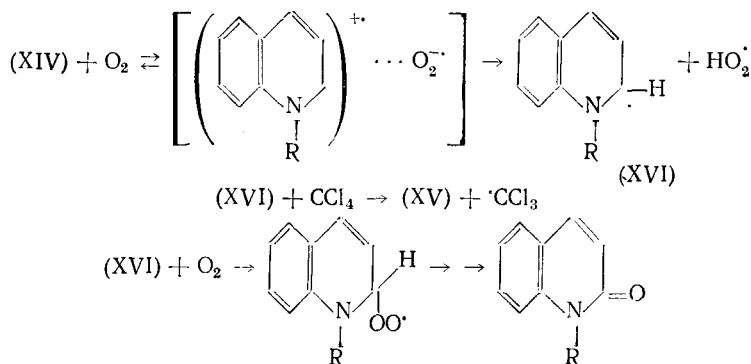
В метанольном растворе реакция протекает сложнее (второй порядок по (XII) и первый по кислороду) ¹¹⁴.

В согласии с результатами кинетических исследований предполагается также участие СОАР в окислении кислородом некоторых ароматических аминов в водной среде ¹¹⁵.

Описана интересная реакция 1,2-дигидропроизводных хинолина с CCl_4 , протекающая лишь в присутствии кислорода и приводящая к хинолиниевым солям ¹¹⁶:



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

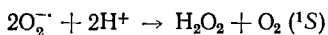


Действительно, четыреххлористый углерод, судя по данным полярографического восстановления, является довольно эффективным акцептором электрона ($E_{1/2} = -0,25$ в относительно насыщенного каломельного электрода¹¹⁷; растворитель — диметилформамид). Следует ожидать, что радикалы типа (XVI) должны быть довольно сильными восстановителями, так как известно, например, что содержащий α -аминогруппу радикал $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{NH}_2$ является сильным восстановителем¹¹⁸.

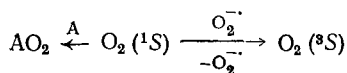
4. Супероксидный анион-радикал и синглетный кислород (СК)

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

В 1970 г. Хан¹²⁰, изучая гидролиз KO_2 в диметилсульфоксиде в присутствии акцепторов синглетного кислорода (СК), пришел к выводу об образовании СК при дисмутации СОАР:

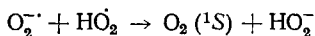


Дальнейшие исследования по улавливанию образующегося в этой реакции СК дали противоречивые результаты^{33, 121–124}, что объясняется^{125, 126} очень быстрым тушением СК супероксидным анион-радикалом, которое конкурирует с захватом СК использованными акцепторами.

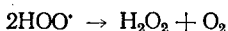


A — акцептор СК

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

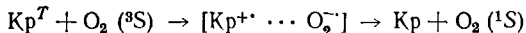


так как показано, что окисление СОАР сильными одноэлектронными окислителями приводит к образованию СК¹²⁷, а в реакции

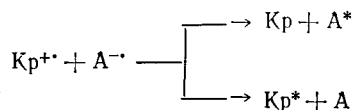


СК не образуется¹²⁸.

Следует отметить то обстоятельство, что реакции красителей в возбужденном состоянии (Kp^T) с молекулярным кислородом с превращением последнего в СК, формально сводящиеся к переносу энергии^{129, 130}, могут, по-видимому, происходить по механизму электронного обмена с промежуточным образованием ион-радикальной пары¹³¹.

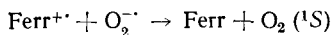


В пользу этого говорит то, что «аннигиляция» противоположно заряженных ион-радикалов, обуславливающая явление электрохемилюминесценции¹³², часто приводит к образованию электронно-возбужденных молекул:



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

к образованию СК¹²⁷:



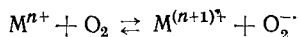
Ferr — ферроцен

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

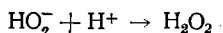
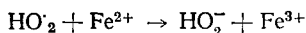
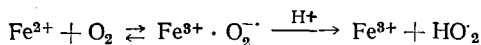
Переход молекулы красителя из основного состояния в возбужденное может сопровождаться резким усилением способности красителя выступать в качестве донора электрона. Указывается, например, что окислительно-восстановительный потенциал пигмента P_{700} в основном состоянии составляет +0,4 в, тогда как в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

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 Жустом¹³⁶, изучавшим окисление солей двухвалентного железа кислородом. В дальнейшем представления об участии СОАР в окислении двухвалентного железа кислородом были развиты в работах Вайсса¹³⁷:



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^{138–140}. Интерес к кислородным аддуктам вызван главным образом поисками эффективных синтетических переносчиков молекулярного кислорода¹³⁸, а также поисками способов активации кислорода в различных окислительных процессах^{141, 142}.

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 Hb и миоглобином Mb, — следует рассматривать как соединения трехвалентного железа, содержащие супероксид-ион, т. е. $\text{HbFe}^{3+} \cdot \text{O}_2^{-\cdot}$ и $\text{MbFe}^{3+} \cdot \text{O}_2^{-\cdot}$ ¹⁴³. В обоснование своей гипотезы Вайсс, в частности, ссылаясь 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 Вайсса объясняется антиферромагнитным взаимодействием в ионной

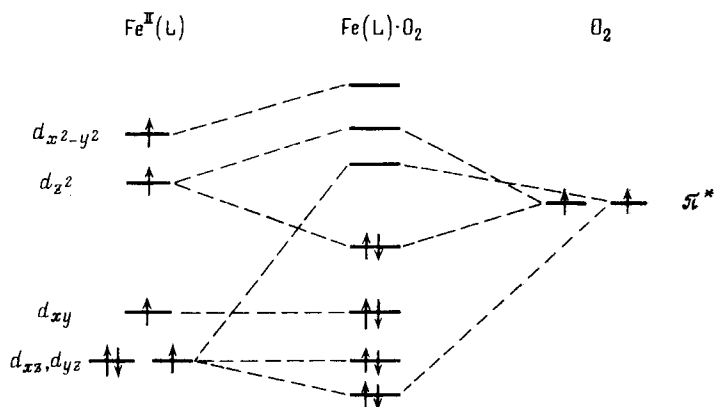


Рис. 1. Молекулярно-орбитальная модель координации кислорода с комплексами Fe^{II} (L — лиганд)

паре $\text{HbFe}^{3+} \cdot \text{O}_2^-$. Против этой трактовки выступил Полинг¹⁴⁴, согласно которому оксигемоглобин следует рассматривать как производное двухвалентного железа формулы $\text{HbFe}^{2+} - \text{O} \backslash \text{O}_2^-$. Квантовомеханический

расчет¹⁴⁵ свидетельствует в пользу трехвалентности железа в 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)¹⁴⁶. 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 оксигемопротейнах дало результаты, не поддающиеся простой трактовке. Так, исследования методом ЯГР показали, что химические сдвиги железа в гемоглобине и оксигемоглобине примерно совпадают¹⁴⁷, что соответствует примерно равному состоянию окисления железа в этих соединениях. С другой стороны, сходство раман-спектров оксигемоглобина и производных метгемоглобина было истолковано как результат наличия в HbFeO_2 трехвалентного железа^{148, 149}. Кроме того, частота колебаний связи $\text{O}-\text{O}$ в HbFeO_2 составляет 1107 см^{-1} ¹⁵⁰, в KO_2 — 1145 см^{-1} ¹⁵¹, тогда как в газообразном кислороде — 1555 см^{-1} ¹⁵². В результате изучения оксигемоглобина методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии сделан вывод о наличии у атома железа оксигемоглобина неспаренного электрона¹⁵³.

Вопрос о характере связи $\text{Fe}-\text{O}_2$ и, в частности, о степени ее ионности в оксигемопротейнах, по-видимому, еще нельзя считать окончательно решенным. Можно лишь отметить, что предусматривающееся гипотезой Вайсса антиферромагнитное взаимодействие в оксигемопротейнах 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 O_2^- в молекулах оксигемопротейнов. Разумеется, такая точка зрения никоим образом не предопределяет решения вопроса о степени ионности связи $\text{Fe}-\text{O}_2$, так же как и о возможности или невозможности диссоциации аддуктов $[\text{FeO}_2]^{2+}$ до Fe^{3+} и 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:

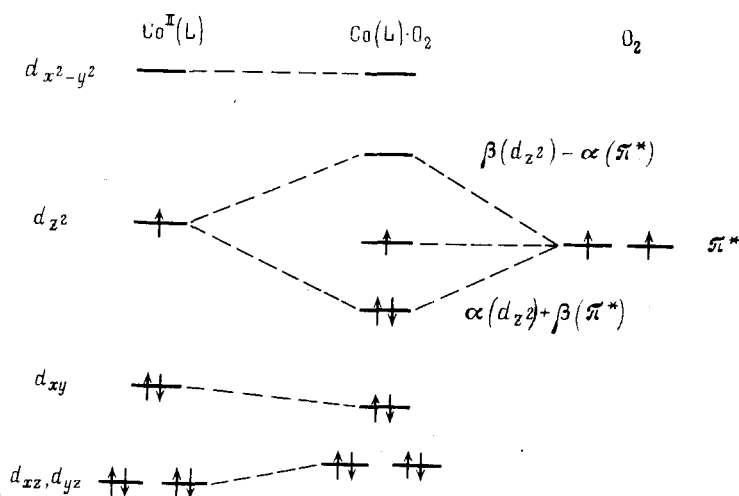


Рис. 2. Молекулярно-орбитальная модель координации кислорода с комплексами Co^{II}

двухвалентного кобальта. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что атомы кислорода в кислородных аддуктах комплексов 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 KO_2 ^{154–156}. Поэтому авторы этих работ рассматривают такие комплексы как соединения,

содержащие трехвалентный кобальт и СОАР $\left[\begin{array}{c} \times \\ \text{Co}^{3+} \\ \times \end{array} \cdot \text{O}_2^- \right]$.

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

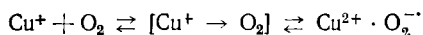
Формула $\text{Co}^{3+} \cdot \text{O}_2^-$ для кислородных комплексов кобальта была принята также авторами работ^{159, 160}, изучавшими такие комплексы методом ЭПР, и работ^{161, 162}, выполнившими квантовомеханические расчеты модельных кислородных комплексов кобальта методом ЛКАО—МО—ССП (*ab initio*).

Однако в самое последнее время появилась работа Товрога и сотр.¹⁴⁶, в которой указывается (этой точки зрения придерживаются также и авторы данного обзора), что рассмотрение кислородных комплексов 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 ÷ 0,8.

Образование комплекса между соединениями Co^{2+} и кислородом рассматривается^{146, 162} как результат спаривания спина электрона d_z -орбитали Co^{2+} со спином π^* -орбитали атома кислорода. В зависимости от силы лигандного поля вокруг атома кобальта комплекс более или менее приближается к предельному случаю $\text{Co}^{3+} \cdot \text{O}_2^-$ ¹⁴⁶. Процесс смещения орбиталей Co^{2+} и 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 металл — кислород, возникают и для кислородных комплексов Cu^+ , Cr^{2+} , Ir^+ , Ni^0 , Pt^0 , Pd^0 и т. д. Например, легкость окисления соединений одновалентной меди объясняют образованием π -комплекса, превращающегося далее в

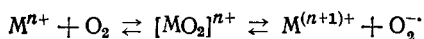
медное производное СОАР¹⁶³:



В комплексах $\text{Ir}(\text{Hal})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{O}_2$ длина связи $\text{O}-\text{O}$ сильно колеблется в зависимости от природы галогена^{164, 165}: при $\text{Hal}=\text{Cl}$ она составляет $1,30 \pm 0,03 \text{ \AA}$, тогда как при $\text{Hal}=\text{I}$ она равна $1,47 \pm 0,02 \text{ \AA}$. В соответствии с этим авторы работы¹⁶⁴ рассматривают эти комплексы как $\text{Ir}^{2+}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{O}_2^-$ и $\text{Ir}^{3+}(\text{I})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{O}_2^{2-}$. Различие в строении этих комплексов приводит к тому, что обратимое связывание кислорода возможно лишь для комплекса $\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ¹⁶⁵.

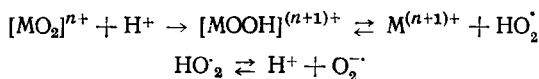
Рассматривая вопрос о том, каким образом кислородные комплексы металлов могут служить источником СОАР, укажем на следующие принципиально возможные пути:

1) прямая диссоциация (ионизация) комплекса:



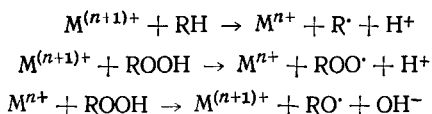
На основании кинетических данных указывается¹⁶⁶, что кислородный комплекс Cu^+ в водно-ацетонитрильной среде способен диссоциировать по приведенной выше схеме, однако диссоциация с образованием кислорода происходит со скоростью, примерно в 26 раз большей, чем диссоциация с образованием иона O_2^- .

2) В протонных средах возможно не прямое образование СОАР^{34, 166, 167}:



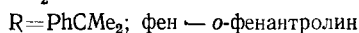
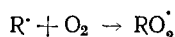
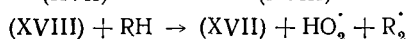
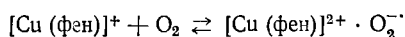
В этом случае образование HO_2^{\cdot} существенно облегчается присутствием анионов, способных к образованию с $\text{M}^{(n+1)+}$ прочных комплексов. В соответствии с этим система Fe^{3+} — пирофосфат — анион — O_2 по эффективности генерирования СОАР в водном растворе значительно превосходит аналогичные системы, содержащие вместо пирофосфат-иона анионы, являющиеся более слабыми комплексообразователями для Fe^{3+} ¹⁶⁸.

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



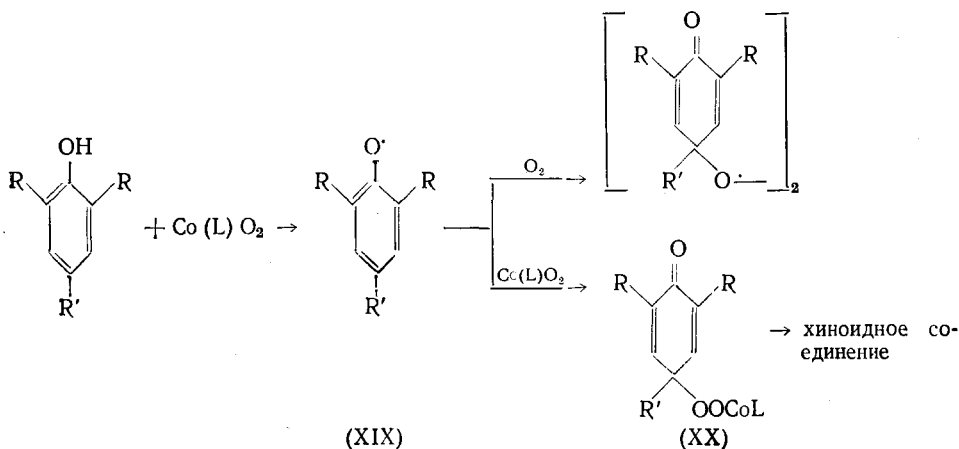
Установлено, однако, что образование комплексов между кислородом и соединениями переходных металлов существенно меняет реакционную способность кислорода^{140, 142}.

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 это¹⁶⁹⁻¹⁷³. 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 кумолом¹⁷¹:



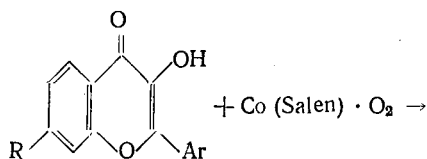
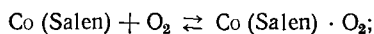
Уместно напомнить, что отрыв атома водорода от кумола происходит также и при действии щелочных супероксидов³¹. Окислительные свойства комплексов O_2 с соединениями Co(II) убедительно продемонстрированы также на примере комплекса $[\text{Co}(\text{3-MeO-Salen}) \cdot \text{O}_2]^{2+}$ ¹⁷⁴. Этот комплекс 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 соединений¹⁷⁵⁻¹⁷⁷.



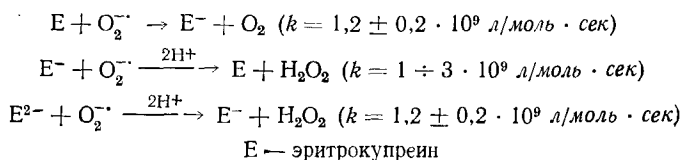
Комплекс (XX), где $\text{R} = \text{R}' = \text{трет-С}_4\text{H}_9$; $\text{L} = \text{бис-}(3\text{-салицилиденаминопропил})\text{амин-дианион}$, выделен в реакции 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола со стехиометрическим количеством CoL и кислорода¹⁷⁷. Образование (XX) происходит в результате рекомбинации двух радикалов — (XIX) и Co(L)O_2 .

N, N' -бис-(салицилиден)этиленаминатный комплекс Co^{II} , $\text{Co}(\text{Salen})$, являющийся хорошим переносчиком кислорода, при комнатной температуре катализирует окисление оксифлавонов, которое моделирует ферментативное окисление кверцетина¹⁷⁸:



являются атомы меди; супероксиддисмутазами свойствами обладают также и некоторые простые соединения меди^{190, 191}. Известны, однако, и СОД, содержащие вместо меди другие металлы^{192, 193}. В результате интенсивных исследований последних лет установлено присутствие СОД в таких живых объектах, как клетки человека^{189, 194, 195}, печень животных¹⁹⁶, листья растений^{179, 198}, семена пшеницы¹⁹⁹, палочки глаз животных²⁰⁰, дрожжи^{193, 201}, лейкоциты морской свинки²⁰² и т. д.

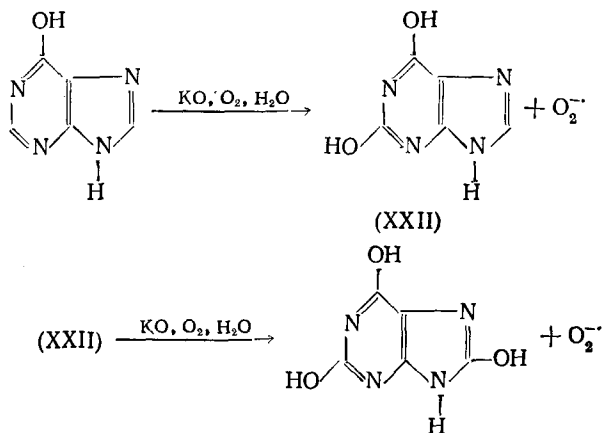
В настоящее время в качестве механизма ферментативной дисмутации СОАР принята следующая последовательность реакций^{203, 204}:



Весьма важно, что ферментативная диссоциация в отличие от спонтанной не приводит к возникновению токсического синглетного кислорода¹⁸⁸.

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 феррицитохром с²⁹ и нитросиний тетразолий^{53, 183}, которые СОАР восстанавливает до ферроцитохрома с ($k = 1,4 \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ ²⁰⁵; HO_2^{\cdot} феррицитохром с не восстанавливает²⁰⁵) и до формазана соответственно, а также адреналин, окисляющийся под действием СОАР в адренехром⁸⁵. В том случае, если система действительно индуцирует какую-либо из этих реакций, а каталитические количества СОД полностью (или существенно) ингибируют ее, делают вывод об образовании в данной системе СОАР.

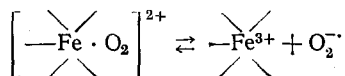
Образование СОАР установлено для многих ферментативных и неферментативных систем. Наиболее изученной и часто используемой для генерирования СОАР ферментативной системой является смесь ксантина с каталитическим количеством ксантиноксидазы (КО), превращающей ксантин в присутствии кислорода в мочевую кислоту^{32, 180, 181, 206}. Вместо ксантина можно применять гипоксантин¹⁸⁵.



Считают, что восстановление кислорода в СОАР осуществляется восстановленной формой изоаллоксазинового кольца флавинадениндинуклеотида ксантиноксидазы^{207, 208}.

Восстановление кислорода в СОАР происходит также и при действии на кислород восстановленной формы более простого флавинового соединения — флавинмонокнуклеотида^{182, 208, 209}. Прямое доказательство образования СОАР в реакции восстановленных флавинов с кислородом получено с использованием ЭПР²¹⁰.

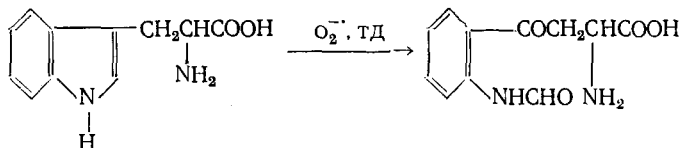
Мишра и Фридович²¹¹, обсуждая вопрос о возможности генерации СОАР из кислородных комплексов гемопротеинов, отмечали, что уже простая их диссоциация могла бы привести к СОАР:



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 сульфгидрильных групп²¹². Каталитическое действие на переход $\text{HbFe} \cdot \text{O}_2 \rightarrow \text{MetHbFe}$ оказывают пирокатехин, гидрохинон²¹³, анилин²¹⁴ (как уже отмечалось, многоатомные фенолы способны связывать СОАР).

Удалось показать, что автоокисление гемоглобина в присутствии адреналина приводит к окислению последнего в адренохром; окисление ингибируется при добавлении СОД²¹¹. 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^{215, 216}.

Доказано участие СОАР в расщеплении триптофана в формилкину- ренин, катализируемом триптофан-2,3-диоксигеназой (ТД)²¹⁷.



Реакция ингибируется под действием СОД, а добавление к смеси триптофана и фермента электрохимически генерированного Bu_4NO_2 приводит к быстрому образованию формилкину- ренина в количестве, пропорциональном количеству добавленного Bu_4NO_2 ²¹⁷.

Способностью восстанавливать кислород в СОАР обладает также пероксидаза хрена²¹⁸. Генерирование СОАР белками, содержащими не- гемовое железо (ферредоксинами), доказано как с использованием СОД²¹⁹, так и непосредственным обнаружением СОАР методом ЭПР^{206, 220}. Медные протеины, по-видимому, также способны в некоторых слу- чаях к генерированию СОАР из кислорода²²¹.

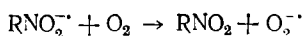
Чрезвычайно важно, что процесс фотосинтеза также сопровождается генерированием СОАР^{222–226}. Предполагается, что он образуется при восстановлении кислорода ферредоксинами и расходуется на дегидри- рование аскорбиновой кислоты. Сходным образом известная реакция Хилла²²⁷ с участием в качестве акцептора электронов метилвиологена приводит к СОАР, возникающему за счет восстановления кислорода метилвиологеновым катион-радикалом^{94, 228}.

С помощью СОД-теста показано участие СОАР в автоокислении фе- нилгидразина²²⁹, меркаптанов¹¹², многоатомных фенолов^{87, 230}, а также

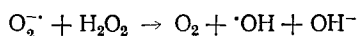
при реакции кислорода с восстановленной формой метосульфата феназина²³¹.

Производные фенотиазина, метаболизм которых в организме сводится к превращению в S-окиси, образуют S-окиси также и при действии СОАР, что, возможно, указывает на участие СОАР в метаболизме лекарственных веществ — производных фенотиазина²³².

Энзиматическое восстановление нитросоединений, протекающее через образование их анион-радикалов, ингибируется кислородом, по-видимому, вследствие протекания реакции²³³:



При изучении влияния СОД на гидроксилирование рядом модельных неэнзиматических систем обнаружен ингибирующий эффект СОД^{234, 235}. Аналогично действует СОД и на ряд процессов ферментативного гидроксилирования^{236–239}. Можно полагать поэтому, что гидроксилирование в этих случаях является СОАР-зависимым процессом. Однако тот факт, что ингибирование гидроксилирования СОД не является полным, возможно указывает на одновременную реализацию иных, СОАР-независимых механизмов гидроксилирования. Гидроксилирующими агентами, помимо всего прочего, могут быть радикал HO_2^- и гидроксильный радикал, возникающий, например, по схеме^{235, 240}:



Исследования последних лет^{241, 242} указывают на важную роль СОАР в механизме бактерицидного действия лейкоцитов человека. Фагоцитоз частичек латекса или *Propionibacterium Shermanii* приводит к хемилюминесценции²⁴³. Добавки окислителей СОАР (нитросинего тетразолия или цитохрома c) снижают ее интенсивность; СОД ингибирует как хемилюминесценцию²⁴⁴, так и восстановление окислителей СОАР²⁴³. Эти факты показывают, что бактерицидное действие лейкоцитов — это СОАР-зависимый процесс. Однако непосредственным бактерицидным агентом является не СОАР, а образующийся из него синглетный кислород. Это подтверждается большей устойчивостью к фагоцитозу бактерий, содержащих каротиноиды (сильные тушители $\text{O}_2(^1\text{S})$), по сравнению с аналогичными бактериями, не содержащими их²⁴⁵. За генерирование СОАР в этом случае ответственна система НАДФН—НАДФН-оксидаза (НАДФН — никотинамиддинуклеотидфосфат).

Участие СОАР предполагается также в различных процессах окисления липидов^{123, 246–248}, поскольку такие процессы могут ингибироваться действием СОД. Так же как и бактерицидное действие лейкоцитов, окисление липидов вызвано, по-видимому, синглетным кислородом, образующимся при дисмутации СОАР¹²³. На это указывает ингибирование окисления липидов 1,3-дифенилизобензофураном, являющимся эффективным акцептором синглетного кислорода¹²³.

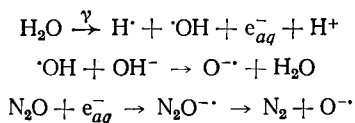
III. ДРУГИЕ КИСЛОРОДНЫЕ АНИОН-РАДИКАЛЫ

1. Анион-радикал атомарного кислорода (АРК)

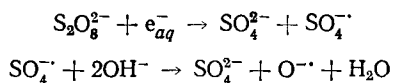
Свойства АРК (O^-), в отличие от сопряженной ему кислоты — гидроксильного радикала, — изучены пока мало. Однако уже имеющиеся данные указывают на существенное различие в свойствах АРК и гидроксильного радикала²⁴⁹.

Сигнал ЭПР $O^{\cdot-} \cdot nH_2O$, представляющий собой широкую синглетную линию, наблюдается при УФ-облучении замороженных щелочных растворов перекиси водорода²⁵⁰.

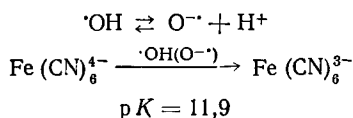
Обычный метод генерирования АРК — радиолиз водных растворов щелочи, насыщенных закисью азота²⁵¹. Закись азота при этом акцептирует гидратированные электроны и распадается с образованием АРК:



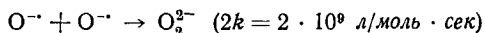
Закись азота может быть заменена персульфатом аммония²⁵²:



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^{253, 254}:

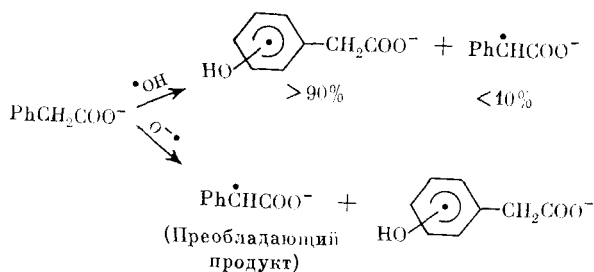


Основное направление гибели АРК в водном растворе — рекомбинация в перекисный ион²⁵⁵:

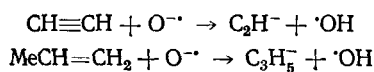


В настоящее время получены кинетические параметры для ряда реакций, в которых АРК выступает в качестве акцептора электрона или атома водорода. Константы скорости одноэлектронного окисления ионов Br^- , I^- , CNS^- , Fe^{2+} , $Fe(CN)_6^{4-}$, $C_6H_5O^-$ и анилина анион-радикалом $O^{\cdot-}$ находятся в пределах $0,03\text{--}3 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$. Реакции отрыва атомов водорода от ряда органических субстратов (CH_3OH , CH_3CN , полиметилбензолы, пирролидин) характеризуются константами скоростей $0,22\text{--}21 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ ^{257–260}.

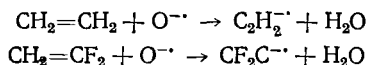
Сравнение реакционной способности АРК и гидроксильного радикала в реакциях с органическими соединениями показывает, что АРК обычно менее реакционноспособен, чем сопряженная ему кислота. В то время как в реакциях отрыва атома водорода от органических соединений АРК лишь незначительно уступает по реакционной способности радикалу $\cdot OH$, 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^{259, 261, 262}.



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

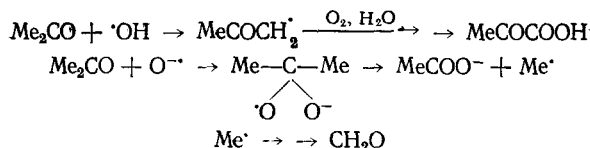


который иногда сопровождается последующим отрывом атома водорода



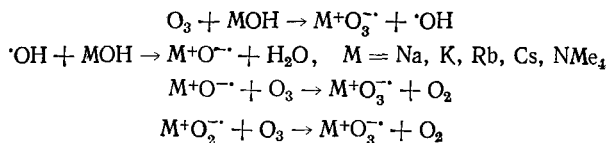
что формально соответствует отрыву от субстрата иона $\text{H}_2^{+\cdot}$ ²⁶³.

Окисление ацетона гидроксильным радикалом и АРК приводит к различным продуктам ²⁶⁴:



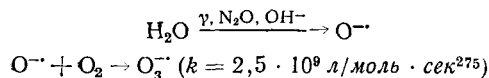
2. Анион-радикал озона (АРО)

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



Стабильные лишь при низких температурах озониды щелочноземельных металлов могут быть получены озонированием перекисей этих металлов ^{273, 274}.

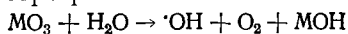
В работах по импульсному радиолизу для генерирования АРО используют водные растворы щелочи, содержащие закись азота и кислород ²⁷⁵⁻²⁷⁷.



Озони́ды щелочных металлов — оранжевые или красные кристаллические соединения, решетки которых построены из правильно чередующихся ионов щелочного металла и O_3^- . Найдено²⁷⁸, что длина связи $O—O$ в ионе O_3^- равна 1,19 Å, угол $O—O—O$ равен 100° .*

Озони́ды щелочных металлов растворяются в жидком аммиаке, образуя парамагнитные растворы. Максимум полосы поглощения O_3^- лежит около 450 нм (жидкий аммиак)^{269, 280} и в области 430—438 нм (вода)^{275—277}.

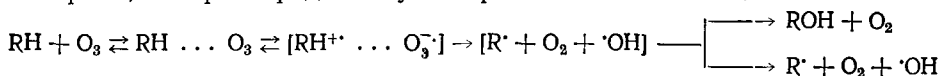
Водой соли АРО быстро разлагаются по схеме²⁸¹:



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

Низкие температуры и сильнощелочная среда повышают устойчивость АРО в водной среде (время полупревращения в 8 М КОН при -50° равно 12 мин)⁴³.

Об органических реакциях озонидов щелочных металлов почти ничего не известно. Отмечается, что твердый KO_3 способен инициировать цепное окисление ацетальдегида кислородом, отличающееся необычайной длиной цепей (на 1 молекулу KO_3 реагирует свыше 10^4 молекул CH_3CHO)²⁸³. Механизм реакций озона с органическими соединениями изучен сравнительно мало²⁸⁴. Начальная стадия окисления насыщенных углеводородов RH озоном представляет собой простую бимолекулярную реакцию^{285, 286}. Наиболее вероятными продуктами при этом являются радикалы R^\cdot , $\cdot OH$ и кислород^{287—291}. Как и окисление углеводородов кислородом, реакция их с озоном, по-видимому, включает стадию переноса электрона, которой предшествует образование слабых КПЗ^{292—294}.

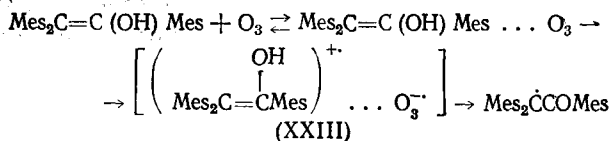


Если при реакции с кислородом альтернативным механизмом может быть отрыв атома водорода триплетной молекулой кислорода, то для диамагнитного озона такое объяснение вообще невозможно.

При низких температурах, когда термическая реакция окисления не протекает, облучение растворов озона в насыщенных углеводородах приводит к их фотохимическому окислению²⁹⁴. 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 окисления²⁹⁴.

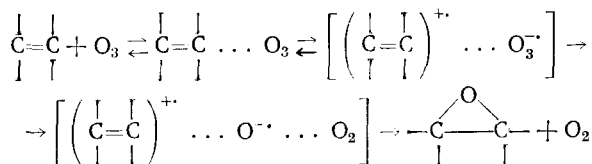
По-видимому, первой стадией окисления озоном различных металлорганических соединений¹⁰⁸, а также органических соединений, содержащих гетероатомы²⁸⁴ (амины, сульфиды, нитроксидные радикалы), также является образование АРО в результате переноса электрона с субстрата на озон.

Описано окисление тримезитилвинилового спирта до радикала (XXIII) при действии озона²⁹⁵:



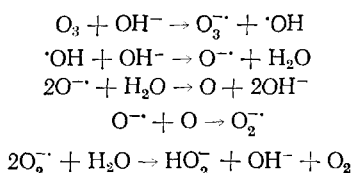
* В свободном озоне длина $O—O$ -связи 1,26 Å, угол $O—O—O$ равен 127° ²⁷⁹.

Вряд ли иначе начинается эпексидирование олефинов и ароматических соединений озонем:



В самом деле: как уже отмечалось, АРО способен диссоциировать на АРК и O_2 ($k=3,3 \pm 0,3 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$; 25°)²⁵⁷.

В водных растворах щелочи распад озона протекает по схеме²⁹⁶:



Образование радикалов $\cdot\text{OH}$ и АРК обуславливает чрезвычайно сильные окислительные свойства озона в щелочной среде по отношению к органическим соединениям (конечные продукты окисления CO_2 и H_2O)²⁹⁷.

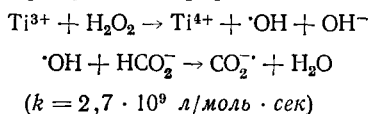
В системе $\text{O}_3^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{O}^-$ наиболее активной частицей является АРК, поэтому многие реакции АРО фактически являются реакциями АРК.

IV. АНИОН-РАДИКАЛ УГЛЕКИСЛОТЫ

Существование анион-радикала углекислого газа (АРУ) CO_2^- , было доказано в начале шестидесятых годов при исследовании спектров ЭПР кристаллов формиатов щелочных металлов, подвергнутых γ - или рентгеновскому облучению²⁹⁸⁻³⁰⁰.

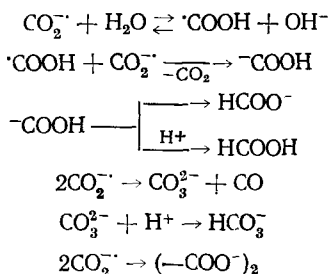
В отличие от молекулы углекислоты, АРУ нелинеен^{299, 301}; угол $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ составляет $\sim 135^\circ$. Спектр ЭПР АРУ в водном растворе (синглетная линия с $g=2,0040$) наблюдали в работах¹⁰⁴ и ³⁰². Данные о величине pK равновесия $\cdot\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CO}_2^- + \text{H}^+$ противоречивы: $2,8$ ³⁰³ и $1,4$ ³⁰⁴.

Поскольку молекула CO_2 , по-видимому, имеет отрицательное сродство к электрону ($-0,36 \text{ эВ}$, по данным квантовомеханического расчета³⁰¹), прямое химическое восстановление 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 Ti^{3+} в присутствии формиат-ионов^{104, 305}.



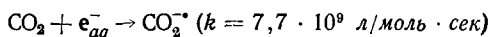
АРУ нестойк и быстро превращается в формиат-, бикарбонат-, оксалат-анионы и окись углерода³⁰⁶⁻³⁰⁹. Образование формиат-аниона при этом несомненно начинается с протонирования АРУ. Дальнейшими стадиями, возможно, являются восстановление карбоксильного радикала и протонирование образующегося при этом аниона муравьиной кислоты. Высказано предположение, что образование карбонат-иона и окиси углерода может происходить по биомолекулярной реакции^{306, 309}, однако не

исключена также возможность мономолекулярной фрагментации АРУ:

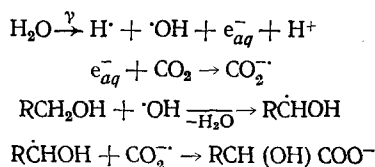


Электрохимическое восстановление углекислоты в диметилсульфоксиде, протекающее при больших катодных потенциалах ($-1,9 \div -2,0$ в), как показывают кулонометрические измерения, может состоять в передаче молекуле CO_2 одного (золотой катод) или от одного до двух электронов (ртутный катод)³⁰⁶. Основными продуктами являются окись углерода и бикарбонат-анион.

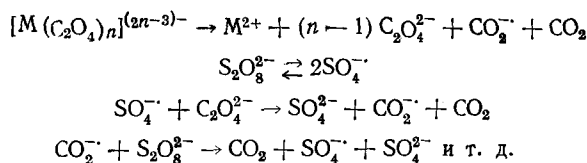
Образование АРУ происходит также при акцептировании углекислотой гидратированных электронов, возникающих при радиолитическом расщеплении воды³¹⁰:



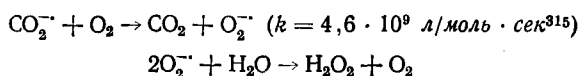
В этом случае образование АРУ доказывалось, в частности, тем, что в присутствии алифатических спиртов происходит их карбонизация до α -оксикислот³¹¹:



Способом генерирования АРУ может служить также одноэлектронное окисление оксалат-аниона. Известные в настоящее время примеры таких превращений связаны с разложением оксалатов трехвалентных марганца³¹² и кобальта³¹³ и цепным окислением оксалат-аниона персульфатами³¹⁴:

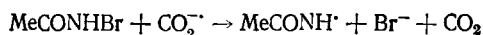
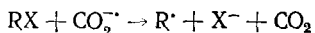


Наиболее характерными для АРУ являются такие реакции, в которых он выступает в роли одноэлектронного восстановителя. Так, если термическое разложение раствора оксалата Mn^{3+} проводить в присутствии кислорода, то образуется значительное количество H_2O_2 ³¹², источником которой, по-видимому, является супероксидный анион-радикал:



Взаимодействие АРУ с алкилгалогенидами^{316, 317}, а также с соединениями со связью N—галоген³¹⁸ приводит к диссоциативному захвату электрона молекулами галогенидов; образующиеся при этом свободные

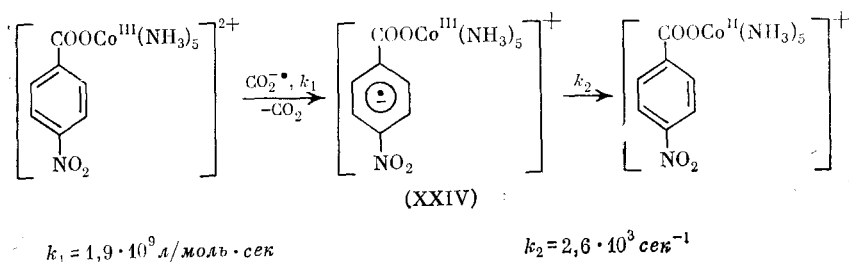
радикалы идентифицированы методом ЭПР^{317, 318}.



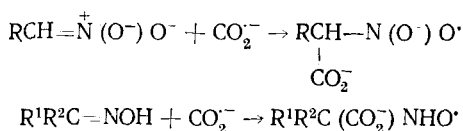
В реакцию с АРУ вступают, по-видимому, все иодпроизводные, а также достаточно реакционноспособные бромиды и хлориды³¹⁷.

Продемонстрирована способность АРУ к передаче электрона *n*-нитрофенилдиазониевому катиону³¹⁹, хинонам^{315, 320}, алифатическим нитросоединениям³¹⁹, нитробензолу³²¹, ацетальдегиду, ацетону и некоторым другим карбонильным соединениям³²², малеинимиду³²³, рибофлавиону³²⁴ и ряду красителей³²⁵.

Комплексы трехвалентных кобальта и рутения при действии АРУ восстанавливаются до соответствующих производных двухвалентных металлов^{326–328}. Особенно интересным является восстановление АРУ пентаамино-*n*-нитробензоат-кобальт(III) иона³²⁸. 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^{2+} :



Известны некоторые реакции³¹⁹, 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 фотосинтеза⁷ 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 восстанавливающихся молекул CO_2 . В этой связи можно допустить возможность восстановления углекислоты в АРУ даже сравнительно слабыми восстановителями при расположении молекул восстановителя и CO_2 в разных частях гетерогенной системы, на границе которых двойной электрический слой способен оказывать каталитический эффект на перенос электрона к CO_2 . Указывается, например, что пиренсульфокислота, не способная к восстановлению АРУ в гомогенной среде, легко восстанавливается в солюбилизирован-

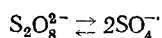
ном состоянии (положительно заряженные мицеллы) АРУ, находящимся в водной фазе³²⁹.

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

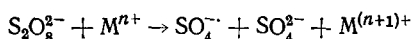
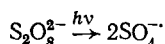
3) Существующая в листьях некоторых растений щавелевая кислота может быть продуктом димеризации АРУ.

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

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

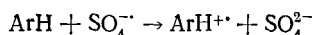


В дальнейшем эта точка зрения стала общепринятой. Образование САР достаточно быстро протекает лишь при нагревании водных растворов персульфатов до 80—100°. При более низких температурах САР удобно генерировать либо фотохимически³³¹, либо действием на персульфаты восстановителей (Fe^{2+} , Ti^{3+} и др.)^{332, 333}.

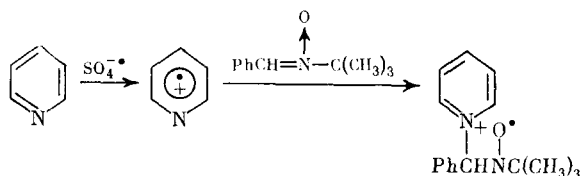


Анизотропный сигнал ЭПР ($g_1=2,004$; $g_2=2,012$; $g_3=2,030$), по-видимому принадлежащий САР, удалось обнаружить при изучении кристаллического сульфата бария, меченного радиоактивным изотопом ^{35}S ³³⁴. Сигнал ЭПР САР в растворе наблюдали авторы работы³⁰².

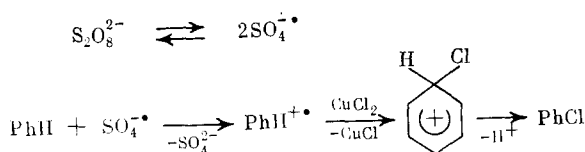
По своим химическим свойствам САР является мощным одноэлектронным окислителем. Ароматические соединения обычно окисляются им в катион-радикалы^{333, 335, 336}:



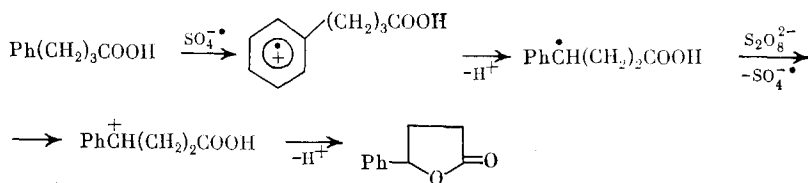
Прямые доказательства образования катион-радикалов в реакции САР с ароматическими соединениями получены с помощью ЭПР³³⁶. Действием САР удается окислить до катион-радикала даже пиридин³³⁷ и его производные³³⁸. Образование катион-радикала пиридина доказано при помощи спиновой ловушки (фенил-трет-бутилнитрона)^{337, 338}.



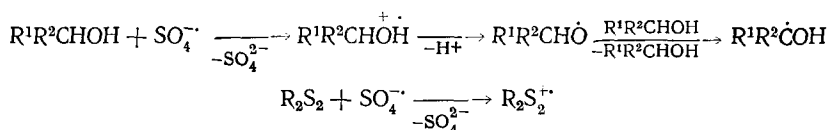
На окислении бензола и его гомологов до катион-радикалов основан интересный способ хлорирования этих соединений, заключающийся в нагревании их со смесью персульфата натрия и хлорной меди в водно-ацетонитрильной среде³³⁵.



Предложен удобный метод синтеза лактона γ -фенил- γ -оксимасляной кислоты, основанный на окислении γ -фенилмасляной кислоты³³⁹:



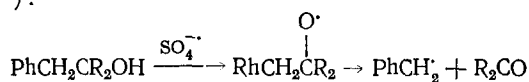
Взаимодействие САР с некоторыми насыщенными соединениями также начинается с отрыва от последних электрона^{79, 80, 340}:



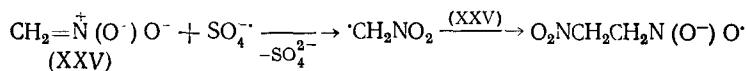
Ранее реакция со спиртами трактовалась как отрыв α -атома водорода радикалом $SO_4^{\cdot -}$ ^{341, 342}.

Алкоксильные радикалы образуются также при фотохимическом окислении спиртов паракватдихлоридом³⁴³ и соединениями трехвалентного железа³⁴⁴, а также хинонами³⁴⁵.

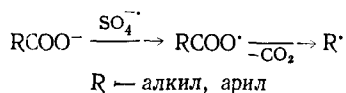
Различные спирты общей формулы $PhCH_2CR_2OH$ при реакции с САР подвергаются окислительной фрагментации^{80, 333} (показано методом спиновых ловушек⁸⁰):



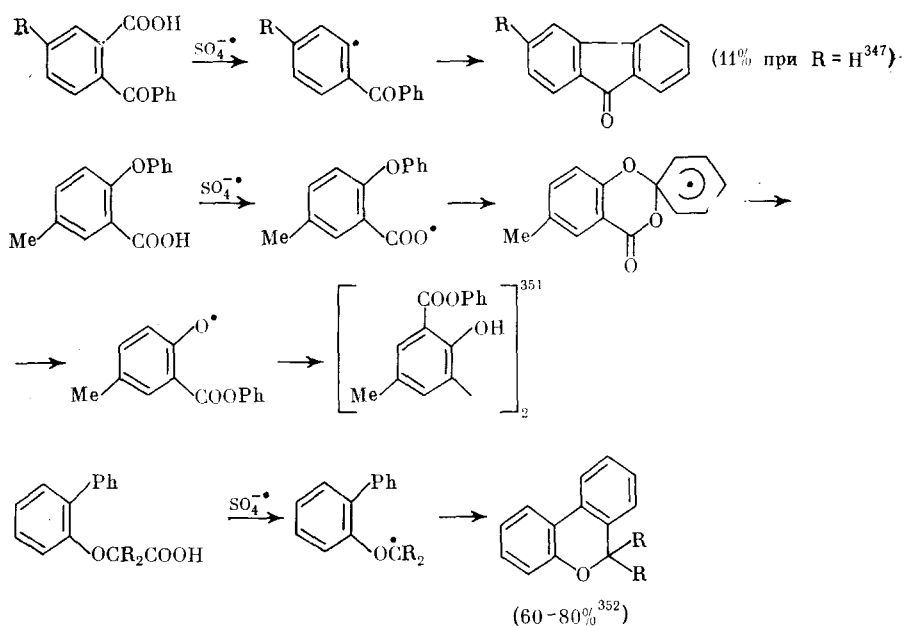
Реакция САР с анионом нитрометана приводит к нитрометильному радикалу³⁴⁶:



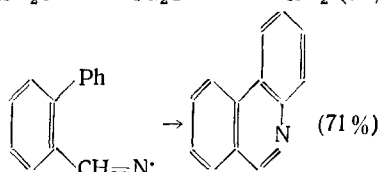
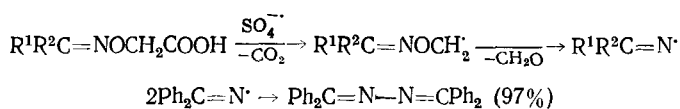
Важное применение находит САР в простом и удобном методе генерирования алкильных и арильных радикалов в водных растворах путем окислительного декарбоксилирования карбоновых кислот^{333, 347-350}:



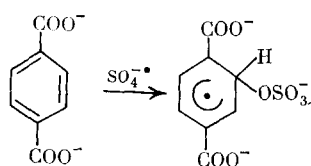
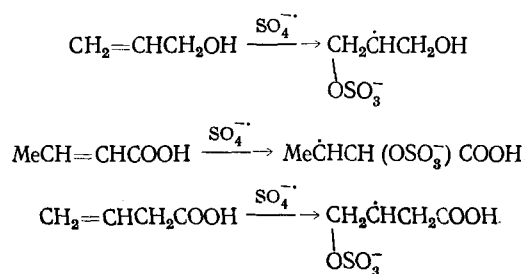
В ряде случаев свободные радикалы, образующиеся при окислении карбоновых кислот, подвергаются циклизации или фрагментации, что может представить определенный синтетический интерес:



Окислительное декарбоксилирование при действии САР может быть использовано для генерирования иминильных радикалов^{353, 354}:



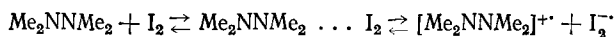
Помимо реакций, в которых САР выступает как окислитель, известны также реакции присоединения САР к непредельным соединениям³³³:



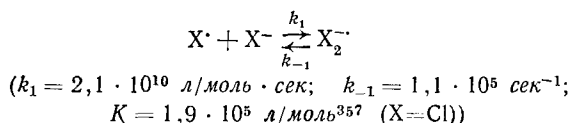
Интересно, что спектры ЭПР аддуктов САР с рядом непредельных кислот (например, малеиновой и фумаровой) удается наблюдать лишь при достаточно высоких значениях рН. Это связано с большей реакционной способностью САР по отношению к карбоксилат-анионам по сравнению с нейтральными молекулами непредельных кислот. Отсюда следует, что САР является электрофильным анионом³³³, что резко отличает его от органических анион-радикалов³⁵⁵.

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 $X_2^{\cdot-}$. Можно ожидать, что анион-радикалы $X_2^{\cdot-}$ должны возникать в органических реакциях с участием галогенов, выступающих в качестве акцептора электрона. Таким образом трактуется, например, реакция тетраметилгидразина с иодом³⁵⁶:

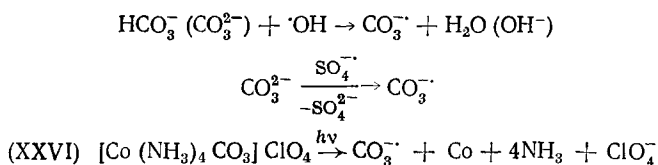


Другим путем, приводящим к анион-радикалам галогенов, является реакция галогенид-иона с атомарным галогеном:



Практически генерирование $X_2^{\cdot-}$ обычно осуществляется путем радиоллиза водных растворов галогенидов щелочных металлов^{358–361}.

Анион-радикалы галогенов, по-видимому, являются хорошими окислителями¹⁰³. Окисление бикарбонат- или карбонат-иона гидроксильным радикалом³⁶² или анион-радикалом $SO_4^{\cdot-}$ ³⁶³, а также флеш-фотолиз соли (XXVI)^{364, 365} приводит к анион-радикалу $CO_3^{\cdot-}$:



Для равновесия $HCO_3^{\cdot-} \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{\cdot-}$ рК составляет 9,5^{366, 367}.

Химические свойства $CO_3^{\cdot-}$ 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 хинонами³⁶⁸.

Найдено, что этот анион-радикал реагирует со спиртами с отрывом α -атома водорода³⁶⁹ и с ароматическими соединениями³⁶⁹; 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-каталитических процессов.

За время подготовки обзора к печати опубликован ряд интересных работ по химии анион-радикала кислорода^{370–381}.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. J. Thenard, J. L. Gay-Lussac, *Recherches phys. chim.*, **1**, 145 (1811).
2. M. Bodenschtein, *Z. phys. Chem.*, **85**, 329 (1913).
3. Г. Реми, Курс неорганической химии, т. 1, «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. Спиридонов, 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 общей 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. Каравчевцев, 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. Sodomann, *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. Вентворс, 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. Goarquen, *Compt. rend.*, **254C**, 1306 (1962).
22. Н. А. Соколов, Г. А. Мацулевич, см.¹⁷, 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.¹⁷, 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. Poupko, 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. Birr, *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. Ojanas'ev, 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. Солодовников, *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; *C. A.*, **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. McClelland, 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 гстеролитических 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. Rigaudy, *Canad. J. Chem.*, **54**, 837 (1976).
78. В. Д. Походенко, В. А. Хижный, В. Г. Кошечко, О. И. Шкребтий, *ДАН СССР*, **210**, 640 (1973).
79. A. Ledwich, P. J. Russell, L. H. Sutcliffe, *Chem. Commun.*, **1971**, 964.
80. A. Ledwich, 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. Вартамян, *Успехи химии*, **44**, 1851 (1975).
84. R. W. Miler, 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. Leckten, 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-Thannon, 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. Қалия, О. Л. Кебедев, Т. Н. Фесенко, Ж. прикл. спектроскоп., 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. Разуваев, Т. Г. Брилкина, Успехи химии, 45, 2197 (1976).
109. H. Lux, R. Kuhn, T. Niedermayer, 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. Т. Iwaoaka, 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. Э. 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. Vial, G. M. Maggiora, L. L. Ingrahm, Там же, 203, 183 (1964).
146. B. S. Tsvog, 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. Creghton, 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. Немошкаленко, В. Г. Алешин, Ю. И. Братушко, А. О. Сенкевич, И. Л. Задны, Т. Н. Сырцова, Теор. и эксперим. химия, 13, 22 (1977).
159. J. H. Bayston, M. K. King, M. E. Winfiel, 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. McCinety, 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. Е. Т. Денусов, Н. М. Эмануэль, *Ж. физ. химии*, **30**, 2499 (1956).
170. H. Kropf, W. Knabjohann, *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. Dimitrijevic, Там же, **55**, 350 (1973).
186. A. M. Michelson, M. E. Bukingham, 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. ВИНТИ АН СССР, М., 1975, стр. 118.
189. T. Mann, D. Koilin, *Proc. Roy. Soc.*, **126B**, 303 (1939).
190. K.-E. Joester, G. Jung, U. Weber, 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. Deutsch, *J. Biol. Chem.*, **244**, 4565 (1969).
196. R. A. Weisiger, I. Fridovich, Там же, **248**, 4793 (1973).
197. F. Sawada, T. Ohya, I. Yamazaki, *Biochim. Biophys. Acta*, **268**, 305 (1972).
198. K. Asada, M. Urano, M. Takahashi, *European J. Biochim.*, **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. Fretzdorff, 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. Jauson, 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. Winterbourn, R. W. Carrell, *J. Clin. Invest.*, **54**, 678 (1974).
213. O. Augusto, G. Cileno, *Archives Biochem. Biophys.*, **168**, 549 (1975).
214. J. J. Mieyal, 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. Hayaishi, *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. А. К. 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. Christeinsen, 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, Э. А. Багдасарьянц, И. А. Казарновский, Там же, **77**, 69 (1951).
269. I. J. Solomon, A. J. Kastarek, 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. ¹⁷, 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. Cvetic, 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, Н. 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. Gultbauer, 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. Тушиалובה, 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. Харп, 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. Mehan, 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. Кандаки, Е. А. Нижниковский, М. А. Бибикова, Биофизика, 22, 223 (1977).
331. W. K. Wilmarth, 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'Neill, 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. Clarce, J. Org. Chem., 34, 2572 (1969).
343. A. S. Hopkins, A. Ledwich, 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. Шатеништейн, 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. С. А. Кабакчи, А. А. Зансохова, 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. Карякин, А. К. Чибисов, 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. Пригода, 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. Кольтовер, 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. Tamaru, 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