

УДК 547.331 : 547.313 : 541.124

## МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ С-НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ С АЛКЕНАМИ

*Коган Л. М.*

В работе рассмотрены и критически обобщены литературные данные по исследованию химических аспектов реакции С-нитрозосоединений с алкенами. Подчеркнут многостадийный характер процесса. Обсуждены механизмы первичного акта взаимодействия и последующих стадий в зависимости от структуры реагентов и условий проведения реакции. Сделана попытка объяснить противоречивые сведения о структуре конечных продуктов реакции многообразием возможных направлений превращений интермедиагов. Рассмотрены особенности химического взаимодействия С-нитрозосоединений с полимерами диенов.

Библиография — 117 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2045
II. Реакции С-нитрозосоединений с олефинами, не содержащими $\gamma$ -протонов	2046
III. Взаимодействие С-нитрозосоединений с алкенами, содержащими аллильный атом водорода	2048
IV. Особенности взаимодействия С-нитрозосоединений с полимерами диенов	2060

## I. ВВЕДЕНИЕ

Большое прикладное значение, которое в последние годы приобрели С-нитрозосоединения, нашедшие применение в качестве модификаторов и стабилизаторов каучуков как на стадии получения полимера [1—5], так и при его переработке в готовые резиновые изделия [6—12], усилило интерес к исследованию химических аспектов взаимодействия ненасыщенной углеводородной цепи с С-нитрозосоединениями.

Однако, несмотря на то, что опубликовано довольно много работ, посвященных механизму взаимодействия С-нитрозосоединений с алкенами, до сих пор этот богатый, но весьма противоречивый экспериментальный материал не обобщен (исключение составляет краткий обзор [13], касающийся только реакций С-нитрозоаренов и охватывающий литературу до 1970 г.). В настоящей работе делается попытка заполнить этот пробел.

Большинство авторов, изучавших реакцию С-нитрозосоединений с моноолефинами, отмечают что она представляет собой многостадийный процесс, однако существуют различные мнения по поводу его основных параметров: стехиометрии, реакционного центра в молекуле олефина, характера первичной атаки олефина нитрозосоединением и промежуточных стадий, структуры конечных продуктов. Так, в зависимости от структуры реагентов и условий проведения процесса, в качестве азотсодержащих конечных продуктов реакции были выделены и идентифицированы алкениларил- или алкенилалкилгидроксиламины, нитроны, азоксибензолы, азобензолы, вторичные и первичные амины, азометины, оксазетидины, оксадиазолы, изоксазолины и эфиры оксимов.

Среди механизмов первой стадии взаимодействия нитрозосоединений с олефинами в качестве основных предлагаются следующие: 1) еновый синтез «псевдоконденсация Дильса — Альдера» с образованием третичного гидроксиламина и прототропным перемещением двойной связи. Некоторые авторы предполагают промежуточное 1,2-циклоприсоединение с образованием оксазетидина; 2) прямая радикальная аллильная конденсация с передачей аллильного протона NO-группе и образованием производного гидроксиламина; 3) образование молекуляр-

ного аддукта нитрозосоединения с олефином в соотношении 2 : 1 в виде замещенного оксадиазола; 4) гомолитический процесс непосредственной передачи электрона от связи C=C к NO-связи с образованием нитро-кислых радикалов; 5) образование комплекса с переносом заряда из олефина и нитрозосоединения и его распад через стадию ион-радикала.

Получаемые на первой стадии продукты претерпевают дальнейшие превращения гетеролитического и гомолитического характера в указанные выше конечные продукты.

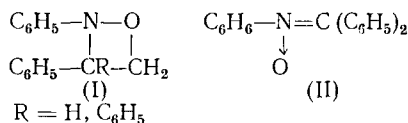
Для внесения большей определенности в часто запутанные и противоречивые литературные сведения, мы разграничиваем исследования реакций C-нитрозосоединений с олефинами, содержащими и не содержащими аллильный атом водорода.

Следует отметить, что в настоящем обзоре рассматриваются реакции как ароматических, так и устойчивых алифатических нитрозосоединений, таких как нитрозотригалогенметан и нитрозо-*трет*-бутан, которые, хотя и отличаются по многим своим характеристикам (спектральным [14], полярографическим [15] и т. д.), схожи в отношении химических свойств, в частности в реакции с алкенами.

## II. РЕАКЦИЯ C-НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ С ОЛЕФИНАМИ, НЕ СОДЕРЖАЩИМИ $\gamma$ -ПРОТОНОВ

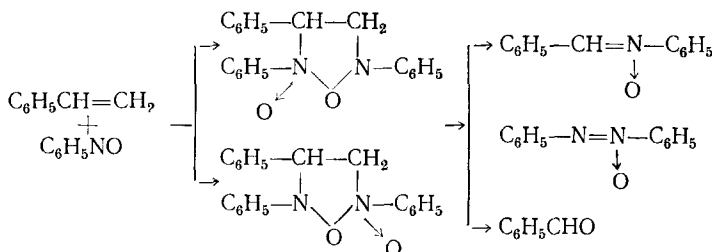
Эта группа олефиновых соединений включает стирол, стильбен, 1,1-дифенилэтилен и их фторированные аналоги, однако основное внимание уделено реакциям стирола. Такой интерес к стирулу вполне понятен в связи с тем, что ароматические нитрозосоединения являются отличными ингибиторами свободнорадикальных реакций и при исследовании процессов радикальной полимеризации и сополимеризации стирола, нашедших промышленное применение, важным вопросом является не только изучение стадии обрыва растущей полимерной цепи, но и прямого взаимодействия ингибитора с мономером.

В одной из ранних работ [16] аддукту стирола и 1,1-дифенилэтилена с нитрозобензолом приписывалась структура оксазетидина (I).



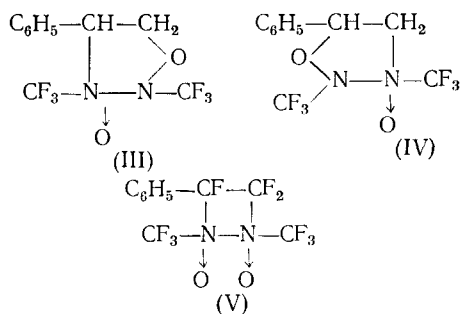
Это мнение, однако, уже в те годы было подвергнуто критике. В соответствии с [17], продукт реакции нитрозобензола с 1,1-дифенилэтиленом имеет структуру нитрона (II).

Хепфингер [18] считает, что продуктами взаимодействия нитрозобензола со стирулом являются неустойчивые изомерные N-оксиды оксадиазолов, разлагающиеся с образованием  $\alpha$ ,N-дифенилнитрона, азоксибензола и бензальдегида:

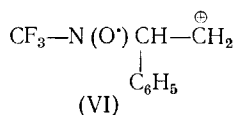


В то же время, в одной из работ цикла исследований, посвященных взаимодействию трифторнитрозометана с алкенами, показано [19], что в зависимости от температуры реакции могут образоваться аддукты этого нитрозосоединения со стирулом и трифторстирулом в соотношении 2 : 1 ( $< -70^\circ\text{C}$ ) и 1 : 1 ( $> -70^\circ\text{C}$ ), причем аддукту 1 : 1 приписана

структура оксазетидина типа (I), а аддуктам 2 : 1 — структуры (III), (IV) для стирола и (V) для трифторстирола:



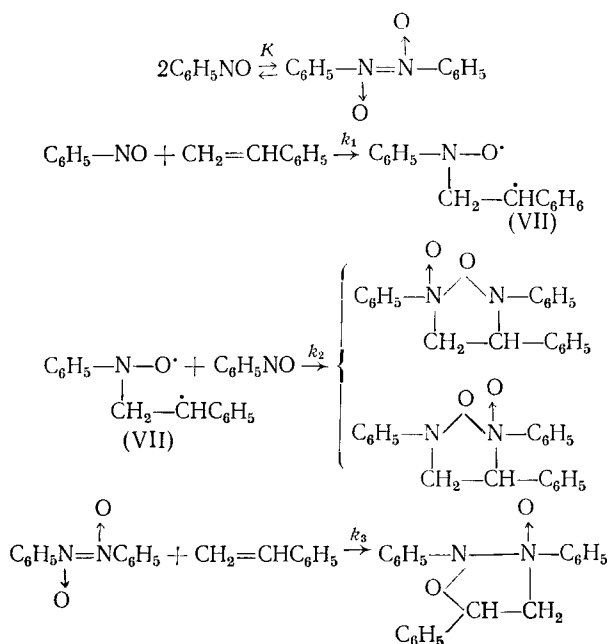
В соответствии с концепцией авторов [20], на первой стадии процесса образуется донорно-акцепторный комплекс, превращения которого определяются структурой олефина. Обнаружены интермедиаты реакции — парамагнитные частицы, которым в случае реакции трифторнитрометана со стиролом приписывают структуру катион-радикала (VI):



Нитрокислые радикалы образуются также и в реакции с трифторстиролом [21].

Однако в указанных работах не предлагается механизм, позволяющий объяснить образование циклических продуктов (III) — (V).

В развитие представлений авторов [18, 19] группа японских исследователей [22], изучившая реакционную способность и кинетические закономерности реакции нитрозобензола со стиролом, а также реакции соответствующих замещенных производных, предлагает следующую схему процесса:



Авторы считают, что полученные ими данные по кинетике реакции (порядок реакции по нитрозобензолу между 1 и 2; зависимость его от начальной концентрации реагентов — повышение с увеличением концентрации при сохранении первого порядка по стиролу) подтверждают пред-

лагаемый механизм, так как в разбавленных растворах нитрозосоединения, склонные к димеризации [23], находятся главным образом в мономерной форме.

Рассматривая реакционную способность замещенных нитрозобензола авторы обнаружили, что наличие электронодонорных заместителей в *п*-положении замедляет, а электроноакцепторных — ускоряет реакцию, и получили линейную зависимость констант скорости реакций замещенных нитрозобензолов от констант Гаммета заместителей для электрофильных реакций  $\sigma^+$ , что хорошо согласуется с представлениями о нуклеофильном характере двойной связи в молекуле стирола.

Среди замещенных стиролов  $\alpha$ -метилстирол значительно более реакционноспособен, чем  $\beta$ -метилстирол, что объясняется не только повышением нуклеофильности двойной связи в  $\alpha$ -изомере и стабилизацией промежуточного бирадикала (VII), но и стерическими затруднениями в молекуле  $\beta$ -метилстирола.

На возможность протекания реакции стирола с некоторыми производными нитрозобензола в виде димеров указано в работе [24]. Авторы обнаружили второй порядок этой реакции по нитрозосоединению и установили образование парамагнитных частиц в процессе взаимодействия.

Таким образом, несмотря на то, что взгляды исследователей на характер взаимодействия нитрозопроизводных с углеводородными ненасыщенными соединениями, не содержащими  $\gamma$ -протонов, разделились, общим является преимущественное мнение об образовании циклических продуктов присоединения нитрозосоединений к двойной связи. В процессе реакции возникают парамагнитные частицы. Среди продуктов распада циклических аддуктов нитрозобензола со стиролом выделены бензилиден-N-фенилнитрон, азоксибензол и бензальдегид.

Отметим, что некоторые авторы, исследуя какой-либо ряд олефинов [25], не делают различий между теми из них, которые содержат аллильный атом водорода, и теми, которые не содержат такого атома, а рассматривают их взаимодействие с нитрозосоединениями в рамках единых схем. В то же время из изложенных ниже данных видно, что наличие или отсутствие в олефине  $\gamma$ -протонов оказывает существенное влияние на механизм процесса.

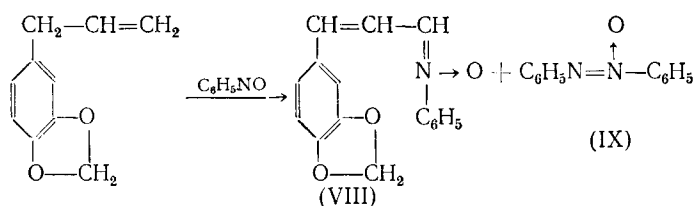
### III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С-НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ С АЛКЕНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АЛЛИЛЬНЫЙ АТОМ ВОДОРОДА

Прежде чем систематизировать работы, непосредственно посвященные механизму взаимодействия нитрозосоединений с алкенами, содержащими в аллильном положении первичные, вторичные или третичные атомы водорода, рассмотрим структуру конечных продуктов указанной реакции.

#### 1. Структура конечных продуктов

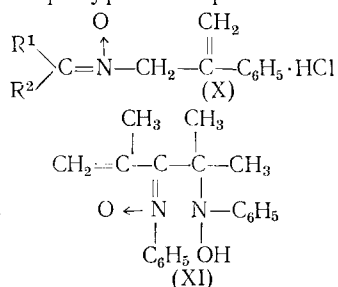
Критическое обобщение литературных сведений о продуктах реакции С-нитрозосоединений с олефинами, содержащими аллильный атом водорода, затруднено, так как с одной стороны исследователи этих процессов испытывают объективные трудности в идентификации конечных продуктов, в связи с их склонностью к взаимным переходам, а с другой — некоторые авторы пытаются перенести экспериментальные данные, относящиеся к олефинам и нитрозосоединениям определенной структуры на другие соединения этих классов. Поэтому при рассмотрении экспериментального материала, касающегося вопроса структуры конечных продуктов, мы конкретно оговариваем, на каких реагентах получены те или иные закономерности.

Впервые о реакции С-нитрозосоединений с олефинами (сафролом и некоторыми другими) сообщено в работе [26]; авторы считали, что основными продуктами реакции нитрозобензола с сафролом является нитрон (VIII) и азоксибензол (IX).

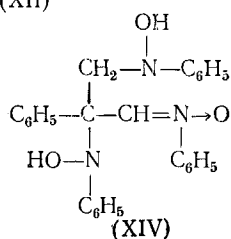
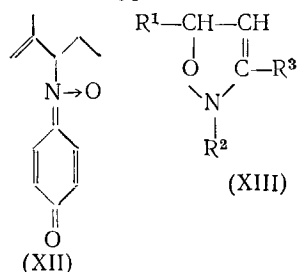


Позже было показано [27], что азоксипроизводные образуются по реакции *n*-нитро- и *n*-бром-замещенных нитрозобензолов с цикlopентеном, циклогексеном, пропиленом, изобутиленом, 1-бутеном, *цис*- и *транс*-2-бутенами и стилибеном, причем в зависимости от структуры исходных реагентов реакция протекает от нескольких секунд до нескольких дней. Авторами показано, что для полного превращения нитрозобензола в азоксибензол необходимо, по крайней мере, эквимольное количество алкена. Значительное количество азоксибензола было выделено при реакции нитрозобензола с 2-метилпентеном-2 [28]. В работах [27, 28] ничего не сообщается об образовании нитронов в изученных процессах.

С другой стороны, нитроны были идентифицированы как продукты реакции  $\alpha$ -метилстирола и других олефинов, содержащих аллильный атом водорода, с хлорнитрозоадамантаном и с другими  $\alpha$ -хлорнитрозо-соединениями: нитроны выделены в виде гидрохлоридов (X) [29], а также нитрозобензола с тетраметилалленом (в этом случае образуется бифункциональный продукт (XI) с нитронной и гидроксилламинной группами) [30]. В последней работе выделен и азоксибензол, но только как продукт высокотемпературной обработки соединения (XI).



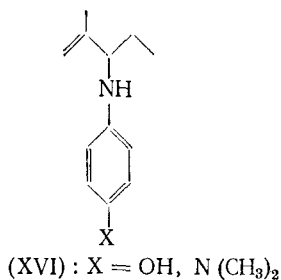
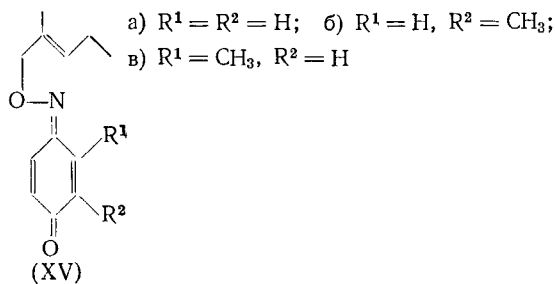
Оценивая возможности выделения  $\alpha$ -алкенилнитронов при реакции нитрозосоединений с олефинами, следует иметь в виду [31], что они оказываются стабильными только в случае, когда имеют структуру, способную к таутомеризации в более устойчивые формы (например, изомерный ожидаемому нитрону алкенилхинониминоксид (XII) получен из нитрозофенола и 2-метилпентена-2) [31, 32] или обладают высокой степенью резонансной устойчивости (нитрон (VIII), выделенный при реакции нитрозобензола с сафролом).



Нестабильные  $\alpha$ -алкенил-N-арилнитроны могут претерпевать внутримолекулярную циклизацию или вступать в дальнейшие реакции с олефином и непрореагировавшим нитрозосоединением [33—38]. Естественно, эти реакции имеют место и в случае сравнительно устойчивых нитронов, но в более жестких условиях; например за счет внутримолекулярной циклизации образуется изоксазолиновый цикл (XIII).

В подтверждение неустойчивости продуктов реакции нитрозосоединений с алкенами можно привести данные работы [39]. Автор считает, что при низких температурах ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) нитрозобензол образует с  $\alpha$ -метилстиролом аддукт 3:1 —  $\alpha$ -[1-фенил-1,2-ди(N-фенилгидроксиламино)этил-N-фенилнитрон (XIV), который в дальнейшем при комнатной температуре теряет один фрагмент N-фенилгидроксиламина, превращаясь в циклический аддукт 2:1 — замещенный изоксазолин. Другой пример — термическая перегруппировка алкенилхинонимин-N-оксидов (XII), образующихся как указано выше, по реакции нитрозофенолов с 2-метилпентеном-2, в О-алкениловые эфиры хинониминоксидов (XV) [32]. Эта перегруппировка, аналогичная известным термическим перегруппировкам аллиламинооксидов в О-алкенилгидроксиламины [40—42] и нитронов в О-алкениловые эфиры оксидов [43, 44], имеет место только при сравнительно высоких температурах ( $100\text{—}120^{\circ}\text{C}$ ) и поэтому эфиры оксидов в значительных количествах были найдены только среди продуктов реакции нитрозокрезолов с 2-метилпентеном-2, требующей высоких температур.

Основными продуктами, выделенными авторами [13, 31, 45] при реакции 2-метилпентена-2 с *n*-нитрозофенолом и N,N-диметил-*n*-нитрозоанилином, являются соответствующие *n*-замещенные алкениланилины (XVI).

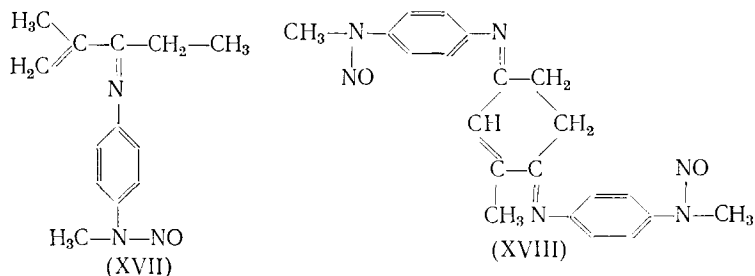


Особенностью условий проведения реакции в работе [31] является 12-кратный избыток олефина. В этом случае, наряду с *n*-замещенными N-алкениланилинами было выделено большое количество смолообразных продуктов, представляющих собой, по мнению авторов, конденсированные нитронные структуры. Было также получено небольшое количество азоксибензолов, азобензолов и первичных *n*-замещенных анилинов, которые являются продуктами побочных реакций.

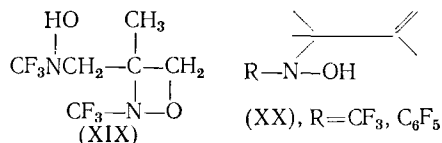
Сравнительная простота одностадийного синтеза N-алкенил-*n*-фенилендиаминов — нового класса эффективных антиоксидантов — реакцией N-замещенных *n*-нитрозоанилинов с олефинами [46] делает этот процесс вполне конкурентноспособным промышленному методу производства известных антиоксидантов сходной структуры — N-алкил-*n*-фенилендиаминов, которые получают обычно гидрированием нитрозосо-

едивений с последующим восстановительным алкилированием анилинов кетонами [47].

Еще на одну возможную конечную структуру указывается в работе [48], где продуктам взаимодействия N-метил-N,4-динитрозоанилина с олефинами приписывается анильная структура, причем в реакции с 2-метилпентеном-2 образуется аддукт 1:1 (XVII), а с метилциклогексеном — аддукт состава 2:1 (XVIII). Однако авторы [13] считают, что приведенные в работе [48] данные, на основании которых функциональная группа в конечных продуктах (XVII), (XVIII) идентифицирована как азометиновая, в равной степени могут быть отнесены и к окиси азометина (нитрону).



Среди циклических продуктов реакции при взаимодействии нитрозосоединений с олефинами, не содержащими γ-протонов, являющихся, по-видимому, основными конечными или промежуточными, в случае олефинов аллильного типа, кроме циклизированных нитронов, называются оксазетидины [49–51] или соединения, содержащие гидросиламинную и оксазетидиновую группы [51]. Так, аддукт 2:1 трифторнитрозометана с изобутиленом по мнению авторов [51] имеет структуру (XIX).



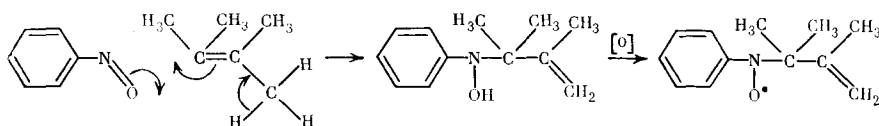
Некоторые авторы [25, 51, 52] считают, что при взаимодействии олефинов с фторированными нитрозосоединениями в качестве конечных продуктов реакции образуются алкениларил- или алкенилалкилгидроксиламины (XX). Однако большинство исследователей сходятся во мнении, что замещенные гидросиламины являются лишь промежуточными соединениями и претерпевают дальнейшие превращения, которые будут рассмотрены ниже.

Из анализа литературных данных по структуре конечных продуктов взаимодействия нитрозосоединений с олефинами, содержащими аллильный водород, следует: 1) при большом избытке олефина реакция, по-видимому, протекает в основном в направлении образования вторичного амина и нитрона или продуктов его превращения; 2) в отсутствие избытка олефина среди продуктов реакции обнаруживаются значительные количества азоксипроизводных; 3) для перфторированных нитрозосоединений возможно образование в качестве конечных продуктов соединений с гидросиламинной или оксазетидиновой группировками.

## 2. Механизм первичного акта реакции

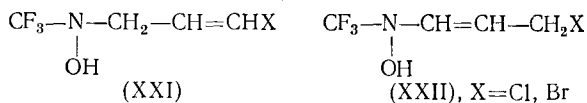
Большинство исследователей, изучавших реакцию C-нитрозосоединений с олефинами, содержащими γ-протоны, считают, что начальным актом является еновое присоединение нитрозосоединения к образованию ненасыщенного гидросиламина. Однако, поскольку указанные гидросиламины, в связи с их неустойчивостью, лишь в редких случаях удается выделить и идентифицировать, имеются и другие мнения о первичном акте.

Впервые на возможность еновой реакции между нитрозосоединением и олефином, содержащим водород у  $\alpha$ -метиленового атома углерода, было сообщено в 1965 г. [53]. Вскоре были опубликованы данные [28] об образовании стабильного алкениларилнитроксильного радикала, полученного окислением чрезвычайно реакционноспособного алкениларилгидроксиламина — аддукта нитрозобензола, а также некоторых его *о*-, *м*- и *п*-производных с тетраметилэтиленом, выбранным автором в качестве олефина, симметрия которого позволяет получить в ЭПР-спектре продукта реакции разрешенный триплет. Автор не сумел выделить промежуточный неустойчивый алкениларилгидроксиламин и доказал его образование косвенным путем.



Возможность протекания енового синтеза с последующим окислением алкенилгидроксиламина в нитроксильный радикал подтверждается в работе [25], в которой авторам удалось выделить еновый аддукт пентафторнитрозобензола и тетраметилэтилена с количественным выходом. Аналогично ведет себя в реакции с олефином трифторнитрозобензол. Многие другие исследователи также интерпретируют начальный акт взаимодействия нитрозосоединений с олефинами как реакцию енового синтеза [20, 46, 52, 54, 55]. Большой интерес представляет изучение реакционной способности олефинов различной структуры в еновой реакции. В работе [55] показано, что бутилены по своей реакционной способности с трифторнитрозометаном располагаются в следующий ряд: *цис*- $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3 > \text{транс-CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3 > (\text{CH}_3)_2\text{C=CH}_2 > \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ , что, по-видимому, определяется нуклеофильностью двойной связи в молекуле олефина и стерическими факторами. Наличие электроноакцепторных заместителей при аллильном атоме углерода значительно замедляет реакцию. К аналогичному мнению приходят и авторы [56], которые исследуя кинетические закономерности реакции алкенов различной структуры с *N,N*-диметил-*п*-нитрозоанилином установили, что наибольшей скоростью в этой реакции обладают алкены изоструктуры, содержащие интернальную двойную связь при третичном атоме углерода. При исследовании кинетики реакции авторы показали формальный первый порядок по обоим реагентам в условиях большого избытка одного из них.

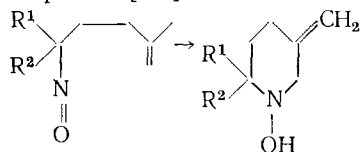
Важным вопросом при доказательстве енового характера реакции является установление точного расположения в цепи гидроксиламинной группировки или, если это невозможно, в связи с легкостью окисления гидроксиламина, расположения образующегося нитроксильного радикала интерпретацией сверхтонкой структуры ЭПР-спектра. Так, существенно влияет на спектр ЭПР наличие или отсутствие водорода у  $\alpha$ -углеродного (по отношению к нитроксильной группировке) атома. Однако и при таком подходе получены разноречивые данные. Так, продуктом взаимодействия аллилгалогенидов с трифторнитрозометаном, по мнению одних авторов [55], является еновый аддукт (XXI), а по мнению других [20] — изомерный продукт (XXII).



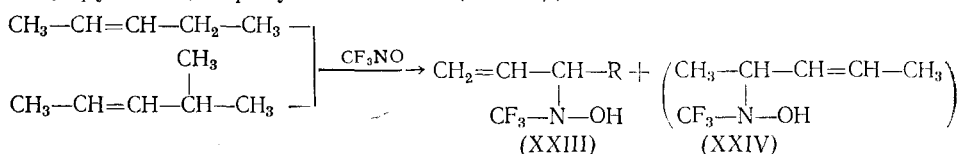
Тем не менее, многими авторами приводятся неопровержимые данные об образовании именно енового аддукта, т. е. о присоединении азота нитрозогруппы к углероду при двойной связи с одновременным переносом аллильного водорода к кислороду нитрозогруппы и прототропным смещением двойной связи. Одно из интересных доказательств, — образование циклического гидроксиламина путем внутримолекулярной ено-



вой реакции в нитрозоолефинах [57]:

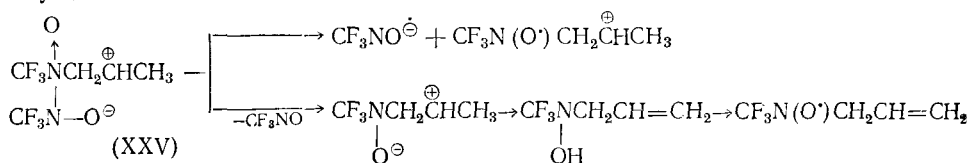


Нитрозогруппа присоединяется к  $\alpha$ - или  $\beta$ -ненасыщенному атому углерода, в зависимости от природы аллильного атома водорода. Было установлено [55], что легкость передачи первичных и вторичных  $\gamma$ -протонов атому кислорода нитрозогруппы примерно равноценна, а протон метиновой группы отщепляется значительно труднее. Так, пентен-2 дает с трифторнитрозометаном смесь изомеров (XXIII), и (XXIV), в результате передачи атома водорода от  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп соответственно, в то время как с 4-метилпентеном-2, где существует выбор между  $\text{CH}$ - и  $\text{CH}_3$ -группами, образуется только (XXIII), *R*-изо- $\text{C}_3\text{H}_7$ .



Для олефинов *изо*-структуры место присоединения нитрозогруппы зависит не только от природы аллильного водорода, но и от электроотрицательности углерода при двойной связи. Так, на основании анализа ЭПР и ЯМР-спектров установлено [58], что нитрозобензол образуется с 2-метилпентеном-2 еновый аддукт по фрагменту  $=\text{CH}-$  молекулы олефина.

Существуют различные представления о механизме образования енового аддукта нитрозосоединений с олефинами, в частности, относительно структуры интермедиатов. В работе [20] указывается, что первоначально между нитрозосоединением и олефином образуется донорно-акцепторный комплекс (25) состава 2 : 1, причем роль донора, как правило, играет олефин, а акцептора — нитрозосоединение. Исключением составляют акрилаты или винильные соединения с сильными электроакцепторными заместителями, где при повышенных температурах непредельное соединение может играть роль акцептора, а нитрозосоединение — донора электронов. Распад этого комплекса с образованием аддуктов 1 : 1, на примере реакции трифторнитрозометана с пропиленом, осуществляется по схеме:



Свою концепцию о едином окислительно-восстановительном механизме этого процесса авторы строят, исходя из реакционной способности олефинов различной структуры, которая согласуется со значениями потенциалов ионизации, характеризующих донорные свойства олефина [59] с тенденцией к образованию комплексов с переносом заряда олефинов с другими акцепторами [60], а также с реакционной способностью олефинов в реакции с электрофильными реагентами [61].

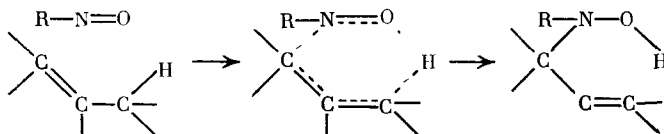
В соответствии с другим мнением [50], реакция протекает через образование 4-х членного цикла оксазетидина, с последующим его распадом до гидроксилламинного производного.

Эти представления, однако, подвергаются критике в работе [55], причем в качестве доказательства отсутствия цвиттер-ионного интермедиата (биполярный ион (XXV) в [20]) рассматривается реакция с  $\beta$ -пиненом, которая не сопровождается перегруппировкой.

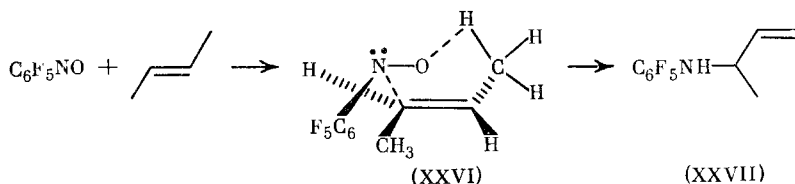
Гетеролитический, а не гомолитический характер первой стадии взаимодействия нитрозосоединения с олефином подтверждается присоеди-

нением к олефиновому углероду, а не к углероду, который первоначально был аллильным.

Авторы работы [25] считают переходным состоянием еновой реакции 6-членный внутренний ассоциат и относят эту реакцию к известному типу реакций «синхронного перехода».

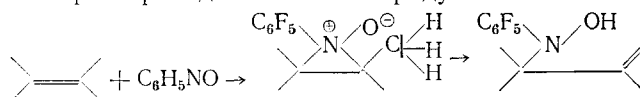


В рамках этих представлений образование вторичного амина (XXVII) в качестве продукта взаимодействия пентафторнитробензола и *транс*-бутена-2 объясняется ролью стерических факторов в переходном состоянии (XXVI) еновой реакции [25].



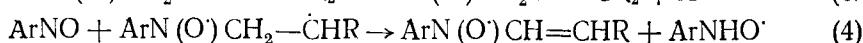
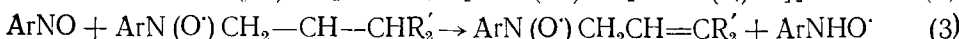
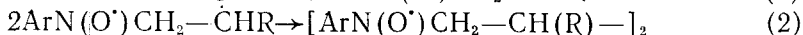
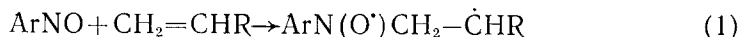
Однако усилившийся в самые последние годы интерес к еновым реакциям с различными енофилами, такими, как кислород [62–64], триазолидиноны [65, 66], соединения с S=N-связями [67], привел к пересмотру позиции о 6-членном переходном состоянии.

Так, изучение изотопных эффектов, вызванных дейтерированием тетраметилэтилена, привело к выводу о двухстадийном характере его реакции с пентафторнитробензолом [52], причем на первой, лимитирующей стадии процесса образуется трехчленное циклическое соединение — азиридиноксид, который в дальнейшем путем расщепления C—H- и C—N-связей быстро переходит в еновый продукт:



Ниже будут рассмотрены превращения енового продукта, в том числе и реакции, связанные с возникновением нитроксильных радикалов. Существует, однако, мнение, что нитроксильные радикалы в реакции нитрозосоединений с олефинами не обязательно образуются путем окисления промежуточного алкенилгидроксиламина, тем более, что парамагнитные частицы были получены также и в реакции нитрозосоединений с ненасыщенными соединениями, не содержащими аллильного водорода, т. е. в случае, где образование енового аддукта невозможно. Такие частицы наблюдались в реакции со стирилом [22], трифторстирилом [21], винилацетатом и производными акриловой кислоты (авторы приписывают этим парамагнитным частицам структуру соответственно катион- и анион-радикалов [20]).

Поэтому работа [68], посвященная исследованию радикальных процессов в системе нитрозосоединение — олефин (на примере взаимодействия нитробензола и *n*-хлорнитробензола с октеном-1, циклогексеном, бутадиеном и циклогептатриеном) оставляет открытым вопрос о механизме первой стадии процесса. Авторы приводят следующую схему реакций:



Образующийся по реакции (1) бирадикал быстро реагирует по уравнениям (2)–(5), образуя другие радикалы, которые затем более медленно превращаются путем диспропорционирования, рекомбинации или взаимодействия с исходными реагентами в нитроны, гидроксиламины, азоксибензолы и т. д.

Позиция авторов [68] в отношении оценки механизма первичного акта взаимодействия нитрозосоединений с олефинами представляется нам слишком осторожной: наиболее вероятный путь образования нитроксильных радикалов — окисление промежуточного алкенилгидроксиламина нитрозосоединением. Данные, подтверждающие такое мнение, будут приведены ниже.

### 3. Механизм последующих стадий взаимодействия С-нитрозосоединений с олефинами

Рассмотрение механизма последующих стадий взаимодействия нитрозосоединений с алкенами по существу должно касаться реакций двузамещенных гидроксиламинов и нитроксильных радикалов, т. е. интермедиатов, образование хотя бы одного из которых постулируется большинством авторов.

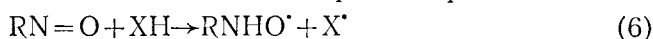
#### а) Реакции двузамещенных гидроксиламинов

Химия алкиларилгидроксиламинов и алкениларилгидроксиламинов мало изучена и включает в себя главным образом реакции разложения и окисления.

Основными продуктами термического разложения этих соединений являются нитрон и вторичный амин [69, 70], образующиеся в результате диспропорционирования двух молекул дизамещенного гидроксиламина. В работе [13] подтвержден второй порядок реакции разложения по гидроксиламину и показана зависимость скорости разложения от природы заместителя: электронодонорные заместители ускоряют реакцию. Исследование термического разложения *n*-замещенных *N*-фенилгидроксиламинов показало, что продуктами реакции являются нитроны и азоксиарены [13]. Еще одним возможным направлением превращения замещенных гидроксиламинов при нагревании является дегидратация с образованием азометина [48].

Однако наиболее важной реакцией алкениларилгидроксиламинов как промежуточных продуктов взаимодействия нитрозосоединений с алкенами, безусловно, является их окисление находящимся в реакционной системе кислородом или, в случае его отсутствия, непрореагировавшим нитрозосоединением.

Рассмотрим механизм этой реакции. Термодинамическими исследованиями показано [71, 72], что стабильные радикалы  $X^\bullet$  могут возникать путем отщепления только подвижного водорода по реакции:



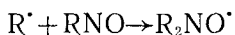
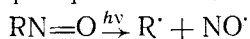
Низкая энергия диссоциации ОН-связи в алкениларил- и алкенилалкилгидроксилaminaх [73] способствует протеканию такой реакции. Реакция (6), представляющая собой молекулярный гомолиз путем разрыва простой связи под действием реагента, по мнению авторов [72], в большей степени отвечает экспериментальным данным, чем две другие реакции, посредством которых возможно получение радикалов, а именно: взаимодействие двух  $\pi$ -систем, приводящее к бирадикалам, и донорно-акцепторный обмен электронами, приводящий к двум радикалам или ион-радикалам [74]. В определенных условиях последний тип гомолиза, вероятно, реализуется при взаимодействии нитрозосоединений с ненасыщенными соединениями, не содержащими  $\gamma$ -протонов.

В работе [75] приведены прямые доказательства образования нитроксильных радикалов в реакции нитрозосоединений с гидроксилaminaми.

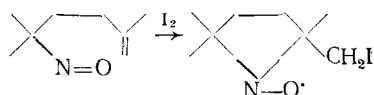
В пользу протекания реакции типа (6) между нитрозосоединением и *N*-замещенным гидроксилamiном говорят также полученные в последнее время данные об образовании нитроксильных радикалов при взаимодействии нитрозосоединений с другими соединениями, содержащими

активный водород: с карбонильными соединениями, способными к енолизации, тиолами и фенолами [54] с тиофенолами [76], с имидами в енаминной таутомерной форме [77], с diketонами [78] и т. д.

В то же время в работе [72] подчеркивается значение фотолиза нитрозосоединений в возникновении нитроксильных радикалов в реагирующей системе, причем источником света может быть естественное или обычное искусственное лабораторное освещение.

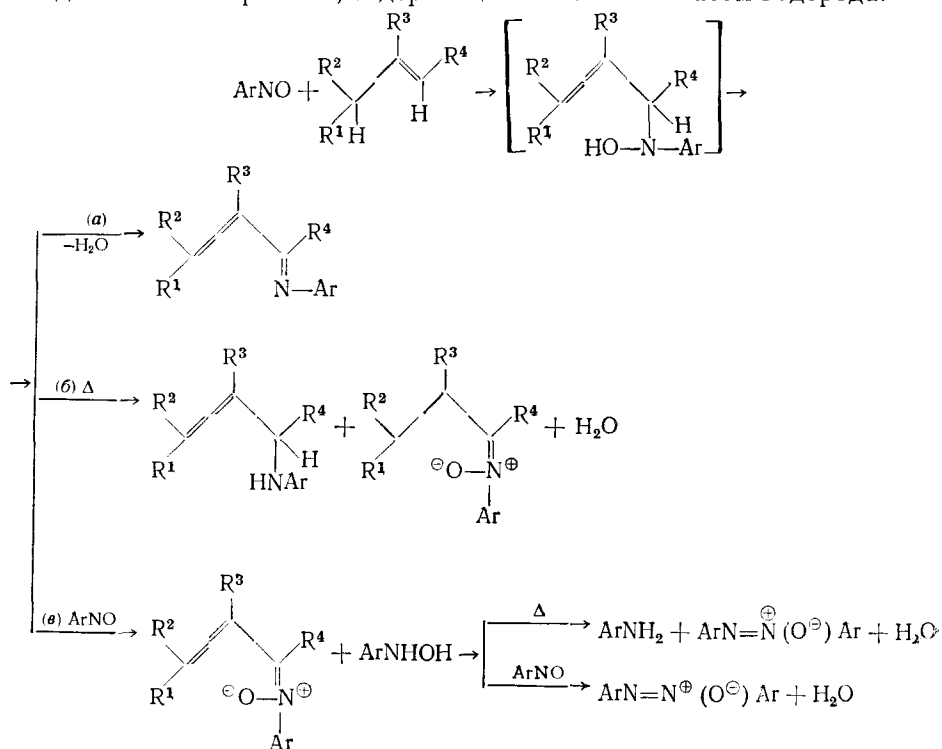


Тем не менее, большинство исследователей объясняет образование нитроксильных радикалов в реакции С-нитрозосоединений с алкенами окислением промежуточного гидроксиламина [20, 25, 28, 55, 57, 58], причем в качестве окислителя, как правило, выступает само нитрозосоединение (при проведении процесса в инертной среде), хотя для целевого получения нитроксила могут специально вводиться окислители, такие как закись серебра [79] или иод [80]. Последняя работа представляет особый интерес, так как в ней предлагается общий метод синтеза циклических нитроксилов при действии иода на  $\delta,\epsilon$ -ненасыщенные нитрозосоединения.



В литературе приводится очень мало данных относительно конечных продуктов окисления двузамещенных гидроксиламинов. В [13] показано, что конечными продуктами окисления N-бензил-N-фенилгидроксиламина различными *p*-замещенными нитрозобензолами является  $\alpha,\text{N}$ -дифенилнитрон и *p*-замещенные азоксибензолы. В случае, когда ароматическое нитрозосоединение содержит сильные электронодонорные заместители, в реакционной смеси, кроме азоксибензолов, обнаруживается значительное количество производных первичных аминов.

На основании полученных экспериментальных данных и анализа литературы авторы [13] предлагают следующую схему реакций нитрозосоединений с олефинами, содержащими аллильный атом водорода:



В соответствии с указанной схемой первой стадией взаимодействия является еновая реакция, приводящая к образованию алкениларилгидроксиламина, который в дальнейшем претерпевает характерные для двузамещенных гидроксиламинов превращения: окисление (в), термическое разложение (б) и дегидратацию (а) с образованием нитрона, азоксибензола, аминов и азометина.

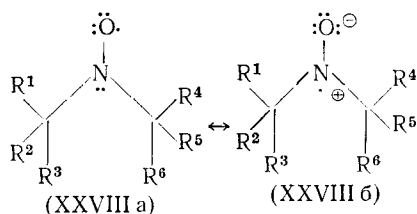
Бесспорным достоинством предложенной схемы является то, что авторы попытались объяснить известными реакциями превращение N-замещенных гидроксиламинов в продукты, являющиеся, по мнению многих исследователей, конечными при взаимодействии нитрозосоединений с алкенами, содержащими аллильный атом водорода.

В то же время схема имеет и серьезный недостаток, так как замалчивает факт образования нитроксильных радикалов в процессе взаимодействия нитрозосоединений с олефинами, а также связь между структурами радикалов и конечных продуктов.

Поскольку не опубликовано работ, описывающих такую связь, рассмотрим те реакции нитроксильных радикалов, которые, по нашему мнению, могут иметь место при образовании продуктов взаимодействия нитрозосоединений с олефинами.

#### б) Реакции нитроксильных радикалов

Химия нитроксильных радикалов является широко исследуемой областью, в которую большой вклад внесли советские ученые [81—83]. Как известно, термодинамическая устойчивость нитроксильных радикалов определяется степенью делокализации неспаренного электрона между кислородом и азотом (XXVIIIа, б), причем для диалкилнитроксильных энергия делокализации составляет  $\approx 30$  ккал/моль



В общем случае стабильность свободных радикалов хорошо коррелирует с энергией диссоциации связей, которые разрушаются при образовании радикалов.

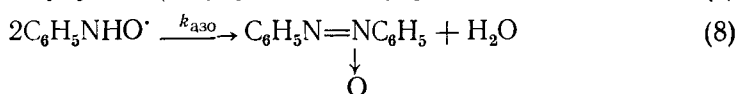
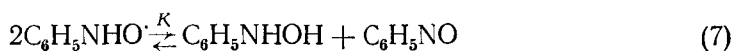
В связи с этим, такие реакции, как окисление гидроксиламинов, имеющих низкую энергию отщепления водорода гидроксильной группы [73] или реакции «спинового захвата» углерод-центрированных радикалов такими спиновыми ловушками, как нитрозосоединения и нитроны [84], приводят к быстрому образованию нитроксильных радикалов.

Важным условием стабильности двузамещенных нитроксильных радикалов является отсутствие атомов водорода у  $\alpha$ -углеродного атома [85]. В то же время, однозамещенные нитроксильные и диалкил- или алкиларилнитроксильные, содержащие в  $\alpha$ -положении метильную, метиленовую и метиновую группы, т. е. радикалы, которые чаще всего возникают при взаимодействии нитрозосоединений с олефинами, являются, как правило, соединениями недостаточно стабильными и претерпевают рекомбинацию, диспропорционирование, а также взаимодействуют с реагентами или интермедиатами в реакционной системе.

Рассмотрим химические свойства, главным образом способность к рекомбинации и диспропорционированию моно- и дизамещенных нитроксильных в отдельности.

**Моноарил- и моноалкилнитроксильные.** Впервые на окисление N-фенилгидроксиламина нитрозобензолом с образованием фенилнитроксильного радикала указано в работе [86]; изучение этой реакции в различных средах показало, что она приводит к образованию азоксибензола, причем интермедиатом в присутствии сильного основания является радикал-анион, а в отсутствие — нитроксильный радикал.

При исследовании кинетики разложения метил-, изопропил-, *трет*-бутил- и фенилнитроксидов в растворе [71] установлено протекание как обратимой реакции диспропорционирования с образованием гидроксиламино- и нитрозопроизводных, так и более медленной рекомбинации с образованием азоксисоединения. Для фенильного производного вычислены константы равновесия и скорости соответственно реакций (7) и (8).

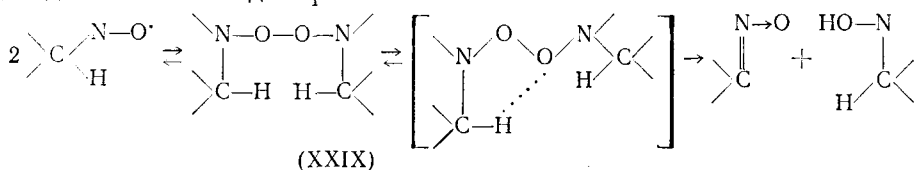


Авторы, однако, допускают, что может иметь место прямая конденсация нитрозобензола и *N*-фенилгидроксиламина с образованием азоксибензола.

Вместе с тем, исследование катализа этой реакции с использованием солей  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  показало [87], что реакция образования азоксибензола, безусловно, протекает как димеризация (рекомбинация) нитроксильного радикала, т. е. по уравнению (8).

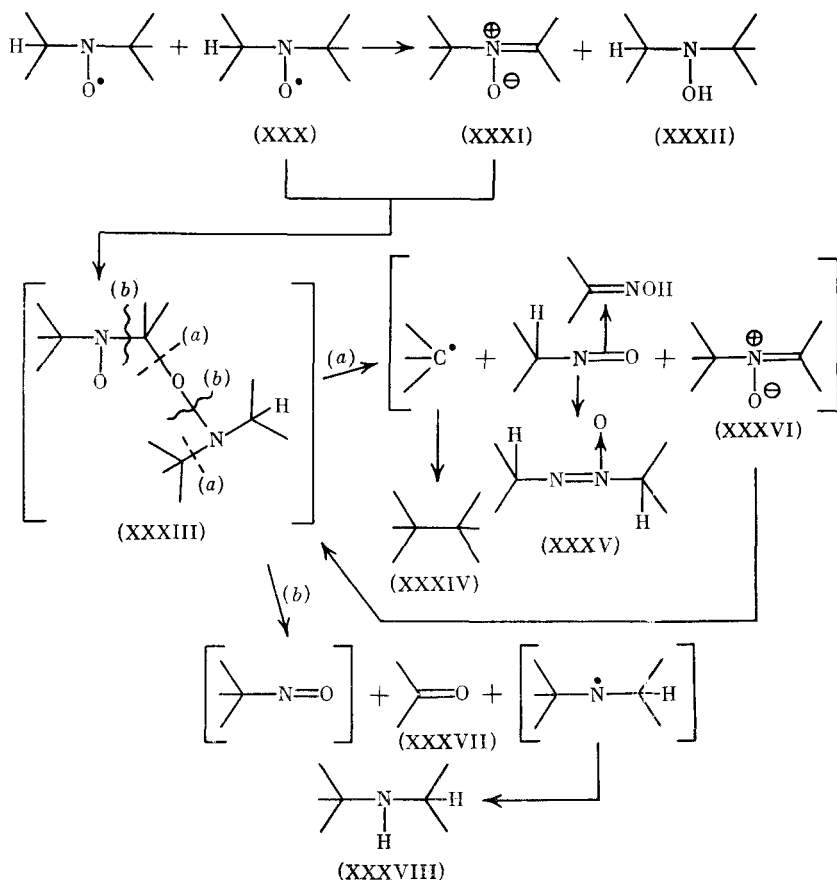
Важные результаты были получены при изучении стабильности нитроксильных радикалов в зависимости от концентрации в растворе. Оказалось [71, 86], что скорость распада указанных радикалов повышается с понижением их концентрации.

**Двузамещенные нитроксильные радикалы.** Наиболее стабильными радикалами являются ди-*трет*-алкилнитроксиды. В противоположность этому нитроксиды, имеющие по крайней мере один атом водорода у  $\alpha$ -углеродного атома, обычно диспропорционируют, давая гидроксиламины и нитроны. Механизм этой реакции, по мнению авторов [88, 89], включает димеризацию нитроксида с последующим медленным распадом диамагнитного димера

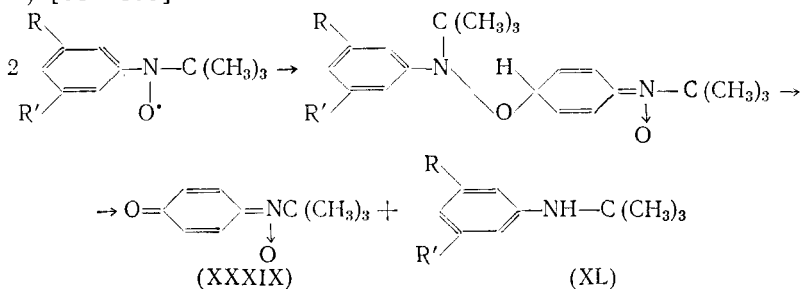


Участие  $\alpha$ -атома водорода в лимитирующей стадии процесса доказано с помощью его замены на дейтерий. Оказалось, что реакция обладает сильным изотопным эффектом ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 9$ ) [93]. В то же время структура димера (XXIX) не считается доказанной [90, 91], так как термохимическое рассмотрение процесса [88, 91] свидетельствует о том, что образование  $\text{O}-\text{O}$ -связи протекает эндотермически с затратой энергии 28 ккал/моль. В работе [92] указывается на образование, по крайней мере, трех типов димеров по связям  $\text{O}-\text{N}$ ,  $\text{O}-\text{C}$  и  $\text{N}-\text{N}$ .

Исследуя разложение *трет*-бутил-изопропилнитроксильных радикалов, авторы [93] подвергают сомнению механизм, связанный с димеризацией, и приводят следующую схему процесса (схему см. на пол. 2059). В соответствии с указанной схемой при диспропорционировании нитроксильных радикалов (XXX) образуются гидроксиламин (XXXII) и нитрон (XXXI), который, будучи превосходной спиновой ловушкой, дает при взаимодействии с исходным нитроксильным радикалом неустойчивый вторичный радикал (XXXIII); разложение последнего приводит к таким продуктам, как алкан (XXXIV), димер нитрозосоединения (XXXV), оксим (XXXVI), кетон (XXXVII), и вторичный амин (XXXVIII). Необходимо отметить, что нитрон в определенных условиях может образоваться не как продукт диспропорционирования нитроксида, а путем его окисления присутствующим в системе окислителем; это имеет место при образовании дибензилнитроксида из дибензилгидроксиламина [94].



Арил-трет-алкилнитроксиды значительно менее стабильны, чем ди-трет-алкилнитроксиды. На первый взгляд, этот факт трудно объяснить, так как в арильных производных фенильное кольцо является дополнительной областью делокализации неспаренного электрона, что должно было бы привести к повышению устойчивости радикала. Причина этого явления — в димеризации арил-трет-алкилнитроксидов путем образования связи между атомом кислорода нитроксила и *пара*- или *орто*-положениями бензольного кольца с последующим разложением димера на N-оксид *p*-бензохинон-N-трет-алкилмина (XXXIX) и N-трет-алкиланилин (XL) [95–100].



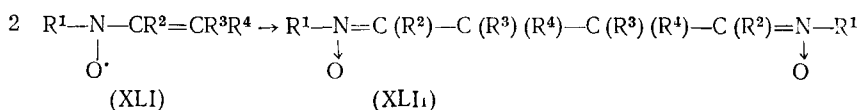
Образование димера ингибируется присутствием заместителей в *орто*-положении, что препятствует делокализации электронной плотности нитроксильной группы и тем самым уменьшает спиновую плотность в ароматическом ядре [98]. Объемистые заместители в *пара*- или *мета*-положении также стабилизируют радикал, вследствие возникновения стерических препятствий для радикальной атаки [95, 98, 100].

Влияние структуры заместителей на устойчивость нитроксильных радикалов хорошо иллюстрируется не только их распадом, но и способ-

ностью рекомбинировать с углеводородными радикалами. Так, ароматические нитроксильные радикалы реагируют с трифенилметилом [101], в то время как нитроксильные с алифатическими заместителями во взаимодействие с ним не вступают [102].

Винилнитроксильные радикалы представляют собой еще один важный тип парамагнитных частиц с точки зрения химии гомолитических процессов, происходящих при взаимодействии нитрозосоединений с олефинами. Эти радикалы могут образоваться либо в соответствии со схемой, предлагаемой в работе [68], либо путем окисления нитронов, содержащих атом водорода в  $\beta$ -положении, которые, по мнению многих авторов, входят в число основных продуктов реакции нитрозосоединений с олефинами. Как и можно было ожидать, винилнитроксильные радикалы дополнительно стабилизированы путем делокализации неспаренного электрона сопряжением с винильной группой. В то же время они достаточно реакционноспособны [103].

Рекомбинация винилнитроксильных радикалов (XLI) в динитроны (XLII) происходит путем образования C—C-связи в  $\beta$ -положении.



В  $\beta$ -положение винильной группы присоединяются также нитрозосоединения, нитроны, диены и т. д. При этом происходит удлинение цепи с образованием замещенных нитроксильных радикалов [103]. Приведенные данные являются иллюстрацией к хорошо известному в химии нитроксильных радикалов факту: зависимость стабильности и реакционной способности от их структуры определяется совокупностью термодинамического и кинетического факторов, т. е. степенью делокализации неспаренного электрона и стерическими затруднениями у атомов с высокой спиновой плотностью.

Таким образом, анализ литературных данных о реакциях нитроксильных радикалов показывает, что среди продуктов их рекомбинации, диспропорционирования, окисления и т. д. обнаруживаются многие из тех соединений (азоксибензолы, гидросиламины, нитроны, вторичные амины), которые называются авторами в качестве основных продуктов реакции нитрозосоединений с алкенами. Этим подтверждается возможность образования указанных продуктов в реакции C-нитрозосоединений с алкенами через нитроксильные радикалы как интермедиаты процесса.

В то же время неоднозначность суждений о структуре образующихся продуктов взаимодействия, по-видимому, объясняется многообразием возможных направлений реакций нитроксильных радикалов, характерным для любых гомолитических процессов, результаты которых зависят от структуры исходных реагентов и от условий проведения реакции. Эти реакции, как правило, характеризуются низкой селективностью и часто приводят к смесям различных продуктов.

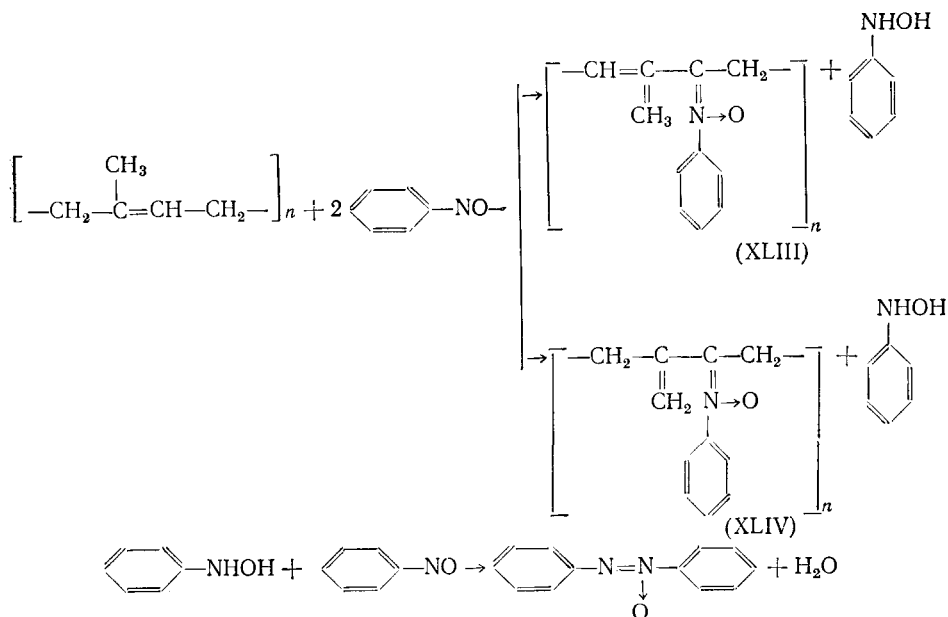
#### IV. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ С ПОЛИМЕРАМИ ДИЕНОВ

Исследование взаимодействия нитрозосоединений с полимерами диенов, с точки зрения выяснения механизма реакции, затруднено, в связи со сложностью выделения и идентификации функциональных фрагментов, но, с другой стороны, это исследование расширяет возможности оценки изменений размеров молекул, которые происходят в процессе реакции.

Впервые реакция нитрозосоединений с природным *цис*-1,4-полиизопреном исследована в работе [26] и более подробно — в работе [104], где предложена схема реакции, основанная на взаимодействии трех мо-



лей нитрозосоединения с одним мономерным звеном, что приводит к образованию двух изомерных сопряженных нитронов и азоксибензола.



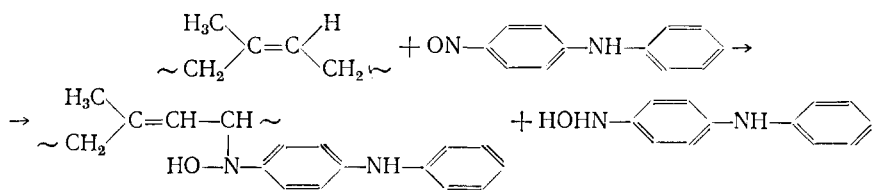
Авторы, однако, не смогли сделать выбора между структурами аддуктов (XLIII) и (XLIV).

В развитие указанных взглядов было уточнено [105], что нитрон «изокаучука»<sup>1</sup> (терминология авторов) в чистом виде можно получить лишь при проведении реакции без нагревания в атмосфере азота.

Указанная схема была принята некоторыми исследователями в качестве возможного механизма структурирования ненасыщенных каучуков с С-динитропроизводными [106] и механизма модификации полиизопрена N-замещенными *n*-нитрозо-анилинами [107].

В качестве альтернативной структуры функционального фрагмента, образующегося при реакции полиизопрена с N-метил-N,4-динитрозоанилином, называется анильная [48], а при реакции с *n*-нитрозодифениламином — вторичноаминная [6, 108] и гидросиламинная [109], причем в последнем случае продуктом реакции является не еновый аддукт, а продукт присоединения нитрозогруппы к аллильному углероду (XLV).

Авторы работы [48] описывают механизм процесса как еновый синтез с последующей дегидратацией промежуточного алкениларилгидросиламина и образованием основания Шиффа, в то время как в работе [109] механизм процесса описывается как реакция молекулярного го-молиза с отщеплением аллильного водорода и последующей рекомбинацией радикалов с образованием свободного и связанного с полимерной цепью дифениламиногидросиламина.



Основной особенностью реакции нитрозосоединения с полидиеном является деструкция полимерной цепи. В реакции с низкомолекулярными

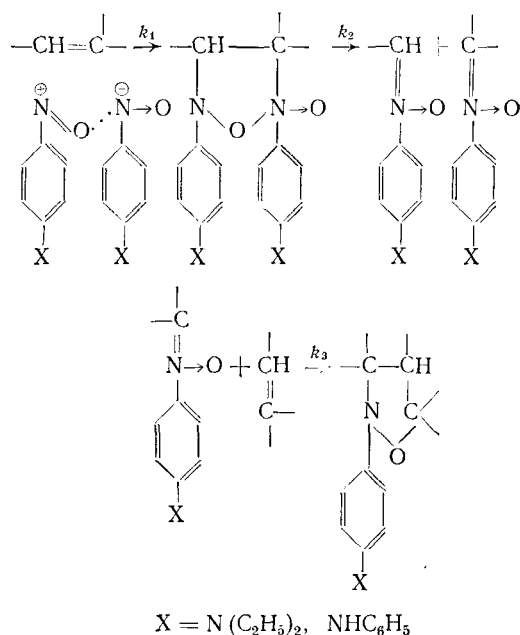
<sup>1</sup> Под изокаучуком понимается *цис*-1,4-полиизопрен с изомерным расположением двойных связей в 1,5- и 1,4-положениях.

олефинами лишь в работах [18, 26], описывающих взаимодействие стирола с нитрозобензолом, указано на возможность разрыва углеводородной цепи, в то время как для диенового полимера эффект деструкции сильно выражен.

Однако если в работе [109] высказывается предположение, что нитрозосоединение инициирует термоокислительную деструкцию полимера при высокой температуре ( $143^{\circ}\text{C}$ ), то авторы работ [100—112] показали, что разрыв полимерной цепи происходит в результате химического взаимодействия полидиена с нитрозосоединением и что существует хорошая корреляционная связь между молярным соотношением нитрозосоединения : полиен и молекулярной массой продукта деструкции [110—113]. Были найдены условия синтеза олигоизопренов в широком диапазоне молекулярных масс [114—115].

Сопоставление среднечисленных молекулярных масс исходного и прореагировавшего полиизопрена с количеством связанных с каучуком функциональных групп показывает, что в среднем на один разрыв макромолекулы присоединяется около двух молекул нитрозосоединения [113]. Более подробный анализ молекулярной структуры образующихся олигоизопренов показал [116], что максимум распределения олигомера по функциональности соответствует 2, молярное содержание бифункциональных молекул достигает 40. В то же время в олигомере обнаружено значительное количество моно-, три-, тетра- и пентафункциональных молекул, а также небольшое количество молекул более высокой функциональности.

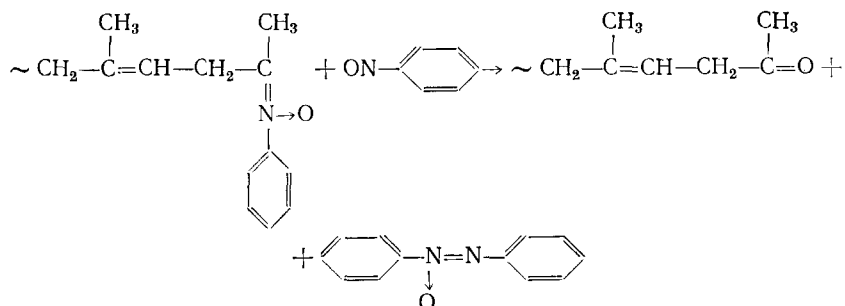
Эти экспериментальные данные, вместе с результатами исследования кинетики реакции (первый порядок по нитрозосоединению при избытке полимера) [113] и анализом структуры конечных продуктов [117], позволили авторам предложить следующую схему деструкции и последующего разветвления полимерных молекул:



В соответствии с указанной схемой, в качестве конечных продуктов реакции образуются нитроны или циклические продукты их превращения [113, 117].

В то же время в работе японских исследователей [110] кроме продуктов деструкции, которые также идентифицированы как полимерные нитроны, и циклических продуктов разветвления, в качестве побочных

продуктов реакции выделены альдегид (или кетон) и азоксибензол.



В отличие от реакции в растворе, взаимодействие *цис*-1,4-полиизопрена с *n*-нитрозодифениламином в массе при высоких температурах частично сопровождается образованием сшитого каучука. По мнению авторов [109], процесс структурирования происходит путем рекомбинации возникающих в этой реакции углеводородных полимерных радикалов. Как известно, специфика химической модификации диеновых полимеров так называемыми малыми добавками заключается в проведении процесса при большом избытке одного из реагентов (полимера), и поэтому некоторые из реакций, которые заметны при взаимодействии эквимольных количеств нитрозосоединения и олефина или при избытке нитрозосоединения, в данном случае авторам наблюдать не удастся.

Однако даже с учетом этой особенности, а также специфики превращений в цепях полимера приходится констатировать, что приводимые схемы для реакции нитрозосоединений с диеновыми полимерами слишком упрощены, не учитывают критически богатого экспериментального материала, накопленного в процессе исследования механизма взаимодействия нитрозосоединения с низкомолекулярными олефинами и поэтому нуждаются по меньшей мере в серьезных уточнениях.

\*            \*

\*

Успехи фундаментальных и прикладных исследований по использованию *S*-нитрозосоединений в качестве парамагнитных ингибиторов, спиновых ловушек, стабилизаторов и модификаторов каучуков и резин, промоторов взаимодействия каучука с техническим углеродом стимулировали интерес к изучению механизма реакции нитрозосоединений с алкенами.

Для этой реакции, как и для других процессов, протекающих с образованием чрезвычайно реакционноспособных интермедиатов, характерна зависимость возможных направлений взаимодействия и структуры конечных продуктов от природы заместителей в реагентах и от условий проведения процесса. В этом отношении каждое новое исследование, осуществленное на отдельных представителях обоих классов соединений, расширяет представления о реакции в целом.

Однако уже сейчас выяснены многие общие закономерности взаимодействия с олефинами как содержащими, так и не содержащими аллильный атом водорода. К этим общим закономерностям, по-видимому, можно отнести гетеролитический характер первичного акта присоединения, атаку нитрозосоединением атома углерода при двойной связи, образование парамагнитных частиц на одной из последующих стадий и др.

Достижения в прикладном использовании *S*-нитрозосоединений повысили интерес к вопросам реакционной способности и механизма их взаимодействия с алкенами; полученные при этом сведения, в свою очередь, позволяют выдвинуть новые идеи по практическому применению данной реакции.

Так, экспериментально наблюдаемое разрушение углеводородной цепи в процессе взаимодействия полимерного олефина с нитрозосоеди-

нением позволило впервые синтезировать олигоизопрен *цис*-структуры с функциональными полярными группами, материал, который методами полимеризации до сих пор получить не удастся. Парамагнитные частицы в реагирующей системе в определенных условиях могут быть использованы в качестве инициаторов радикальной прививки ненасыщенных полярных соединений к неопределенному углеводородному субстрату. Такие примеры можно умножить.

Не вызывает сомнений, что это чрезвычайно важная в органической химии реакция еще долгое время будет вызывать интерес исследователей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Belgorodsky I. M., Kogan L. M., Krol V. A., Smirnov V. P., Kovalev N. F.* Rubber World, 1978, p. 36.
2. *Коган Л. М., Смирнов В. П., Ковалев Н. Ф., Кроль В. А.* Каучук и резина, 1978, № 9, с. 5.
3. *Коган Л. М. и др.* Авт. свид. СССР № 587138 (1976); Бюл. изобр., 1978, № 1, с. 70.
4. *Коган Л. М. и др.* Авт. свид. СССР № 594126 (1976); Бюл. изобр., 1978, № 7, с. 103.
5. *Kogan L. M. et al.* Пат. США 4115636 (1978); Изобр. в СССР и за рубежом, 1979, № 11—56, с. 63.
6. *Cain M. E., Knight G. T., Lewis P. M., Saville B.* Rubber J. 1968, v. 150, № 11, p. 10.
7. *Hamed P., Walker L. A.* Rubber World, 1970, № 4, p. 51.
8. *Кауун С. М., Федорова Т. В., Лыкин А. С., Малеев М. Н.* Каучук и резина, 1972, № 9, с. 44.
9. *Богуславский Д. Б., Гуслистая Е. Г., Бородушкина Х. Н.* Там же, 1972, № 4, с. 13.
10. *Девирц Э. Я., Жеребкова Л. С., Новиков А. С.* Там же, 1967, № 3, с. 14.
11. *Хироюки М. J.* Soc. Rubber Ind. (Japan), 1972, v. 41, p. 81.
12. *Cain M. E., Saville B.* Англ. пат. 1185896 (1970), РЖХим., 1970, 22С903.
13. *Knight G. T., Pepper B.* Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 6201.
14. *Рао Ч. Н. Г., Бхаскар К. Р.* В кн.: Химия нитро- и нитрозогрупп/Под ред. Фойера Г. М.: Мир, 1972, с. 102.
15. *Гинсбург В. А., Смоляницкая В. В., Медведев А. Н., Фаермарк В. С., Толилов А. П.* Журн. общ. химии, 1971, т. 41, с. 2284.
16. *Ingold C. K., Weaver S. D. J.* Chem. Soc., 1924, v. 125, p. 1456.
17. *Burkhardt G. N., Lapworth A., Walkden I.* Ibid., 1925, v. 127, p. 2458.
18. *Hepfinger N. F., Griffin C. E.* Tetrahedron Letters, 1963, p. 1361.
19. *Гинсбург В. А., Мартынова Л. Л., Дубов С. С., Тетельбаум Б. И., Якубович А. Я.* Журн. общ. химии, 1965, т. 35, с. 851.
20. *Гинсбург В. А., Медведев А. Н., Мартынова Л. Л., Гитель П. О., Николаенко Г. Е.* Журн. орг. химии, 1972, т. 8, с. 486.
21. *Гинсбург В. А., Медведев А. Н., Дубов С. С., Гитель П. О., Смоляницкая В. В., Николаенко Г. Е.* Журн. общ. химии, 1969, т. 39, с. 282.
22. *Енэда А., Танака М., Мурата Н.* Коре кагаку дзасси, 1970, т. 73, № 10, с. 123.
23. *Keussel V. V., Luttke W. Z.* Electrochem., 1959, B. 63, S. 614.
24. *Sumegi L., Tudos F., Kende I.* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1971, t. 68, № 1—2, p. 75.
25. *Abramovich R. A., Challand S. R., Iamada I. J.* Org. Chem., 1975, v. 40, p. 1541.
26. *Alessandri L., Angeli A., Pegna R.* Atti acad. Lincei, 1910, v. 19, p. 650.
27. *Hamer J., Macaluso A.* Tetrahedron Letters, 1963, p. 381.
28. *Sullivan A. B. J.* Org. Chem., 1966, v. 31, p. 2811.
29. *Shenk C., de Boer Th. J.* Tetrahedron, 1979, v. 35, p. 147.
30. *Howe R. K. J.* Org. Chem., 1968, v. 35, p. 2848.
31. *Knight G. T., Pepper B.* Chem. Commun., 1971, p. 1507.
32. *Pepper B., Porter M.* Ibid., 1974, p. 130.
33. *Jamer J., Macaluso A.* Chem. Rev., 1964, v. 64, p. 473.
34. *Delpierre G. R., Lamchen M.* Quart. Rev., 1965, v. 19, p. 329.
35. *Huisgen P., Seid H., Brunning I.* Chem. Ber., 1969, B. 102, S. 1102.
36. *Le Bel N. A., Post M. E., Whang J. J.* J. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 3759.
37. *Le Bel N. A., Slusarchuk G. M., Spuslock L. A.* Ibid., 1962, v. 84, p. 4361.
38. *Huisgen R.* Angew. Chem., 1963, B. 75, S. 742.
39. *Kolak N. P.* Dis. Abstr. Int., 1972, p. 6921.
40. *Meisenheimer M.* Ber., 1919, B. 52, S. 1661.
41. *Lorand J. P., Grant R. W., Samuel P. A., O'Connell E., Zaro J.* Tetrahedron Letters, 1969, p. 4087.
42. *Lepley A. R., Cook P. M., Willard G. F. J.* Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 1101.
43. *Martynoff M.* Ann. Chem., 1937, B 7, S 424.
44. *Morris D. G.* Chem. Commun., 1971, p. 221.
45. *Baker C. S. L., Barnard D., Porter M.* Rub. Chem. and Techn., 1970, v. 43, p. 501.
46. *Cain M. E., Knight G. T., Lewis P. M.* Chem. and Ind., 1970, p. 126.
47. В кн.: Химические добавки к полимерам/Под ред. Масловой И. П. М.: Химия, 1981, с. 24.
48. *Жеребкова Л. С., Шашков А. С., Дюмаева Т. Н., Девирц Э. Я., Галил-оглы Ф. А.* Высокомолекуляр. соединения, 1969, т. 11А, с. 227.

49. Barr D. A., Haszeldine R. N., Willis C. J. J. Chem. Soc., 1961, p. 1351.
50. Кнулянец И. Л., Дяткин Б. Л., Геворкян А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1377.
51. Гинсбург В. А., Медведев А. Н., Лебедева М. Ф., Мартынова Л. Л. Журн. орг. химии, 1974, т. 10, с. 1416.
52. Seymour C. A., Greene F. D. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 5226.
53. Banks R. E., Barlow M. G., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., 1965, p. 4714.
54. Waters W. A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1979, p. 1078.
55. Barlow M. G., Haszeldine R. N., Murray K. W. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1980, p. 1960.
56. Петропавловская Е. Н., Коган Л. М., Монастырская Н. Б., Кроль В. А. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 1645.
57. Motherwell W. B., Roberts J. S. Chem. Commun., 1972, p. 329.
58. Жуков Э. Л., Струнина Н. В., Комаров В. Ф., Зорик С. Ф., Цветков Д. Ю. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 1405.
59. Веденев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. А., Франкевич Е. Л. В кн.: Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1962.
60. Tgigi K., Itanishi I., Hayshi M., Okamura S. J. Polym. Sci., 1965, v. 58, p. 449.
61. Ингольд К. К. Механизм реакций и строение органических соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
62. Grdina B., Orfanopoulos M., Stephenson L. M. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 3111.
63. Stephenson L. M., Grdina M. I., Orfanopoulos M. Acc. Chem. Res., 1980, v. 13, p. 419.
64. Frimer A. A., Bartlett P. D., Boschung A. T., Jewett J. G. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 99, p. 7977.
65. Seymour C. A., Green F. D. Ibid., 1980, v. 102, p. 6884.
66. Leong K.-W., Butler G. B. J. Macromol. Sci., Chem., 1980, v. 14A, p. 287.
67. Munsterer H., Kresze G., Brechfiel M. W., Kwart H. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 2677.
68. Mulvey D., Water W. A. J. Chem. Soc., 1978, p. 1059.
69. Renner G. Z. Anal. Chem., 1963, B. 193, S. 92.
70. Ultzinger G. E., Regenass F. A. Helv. Chim. Acta, 1954, v. 37, p. 1892.
71. Bowman D. F., Brokenshire J. L., Gillan T., Ingold K. U. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6551.
72. Chatgililogly C. Ibid., 1981, v. 103, p. 4833.
73. Mahoney L. R., Mendenhall G. D., Ingold K. U. Ibid., 1973, v. 95, p. 8611.
74. Pryor W. A., Coco J. A., Daley W. H., Houk K. M. Ibid., 1974, v. 96, p. 5591.
75. Wajer Th. A. J., Macker A., de Boer Th. J. Tetrahedron, 1969, v. 25, p. 175.
76. Yang G. G., Yoshi S. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 228.
77. Layer R. W. Tetrahedron Letters, 1970, p. 4413.
78. Booth B. L., Edge D. J., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, p. 7.
79. Banks R. E., Haszeldine R. N., Miller P. J. Tetrahedron Letters, 1970, p. 4417.
80. Motherwell W. B., Roberts J. S. Chem. Commun., 1972, p. 328.
81. Розанцев Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970.
82. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
83. Розанцев Э. Г., Шоппе В. Д. Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979.
84. Schmid P., Ingold K. U. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 2493.
85. Keana J. F. W. Chem. Rev., 1978, v. 78, p. 37.
86. Russel G. A., Geels E. J., Smientowski F. J., Chang K. I., Reynolds J., Kaupp G. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 3821.
87. Mulvey D., Waters W. A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, p. 1868.
88. Bowman D. F., Gillan T., Ingold K. U. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6555.
89. Mendenhall G. D., Griller D., Ingold K. U. Chem. Brit., 1974, v. 10, p. 248.
90. Martinie J.-H., Rassat A. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 433.
91. Mendenhall G. D., Ingold K. U. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 6390.
92. Brokenshire J. L., Roberts J. R., Ingold K. U. Ibid., 1972, v. 94, p. 7040.
93. Briere R., Rassat A. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 2891.
94. Smith P. A. S., Gloyer S. E. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 2508.
95. Calder A., Forrester A. R. J. Chem. Soc., C, 1969, p. 1459.
96. Forrester A. R., Thomson R. A. Nature, 1964, v. 203, p. 74.
97. Forrester A. R., Kay I. M., Thomson R. A. Organic Chemistry of Stable Free Radicals. L.—N. Y.: Acad. Press, 1967, p. 405.
98. Forrester A. R., Repburn S. R. J. Chem. Soc., C, 1970, p. 1277.
99. Calder A., Forrester A., McConnachil G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, p. 2198.
100. Forrester A. R., Hepburn S. P. Ibid., 1974, p. 2203.
101. Kenyon J., Sugden S. J. Chem. Soc., 1932, p. 170.
102. Голубев В. А., Жданов Р. И., Гуда В. М., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 2815.
103. Aurich A. G. Canad. J. Chem., 1982, v. 60, p. 1414.
104. Bruni G., Geiger E. Rub. Chem. and Techn., 1928, v. 1, p. 177.
105. Pummerer R., Gundel W. Ibid., 1929, v. 2, p. 375.
106. Rehner Sr. J., Flory P. G. Ibid., 1946, v. 19, p. 900.
107. Гендлер Т. Р., Богуславский Д. Б., Левит Г. М., Сапронов В. А. Каучук и резина, 1972, № 1, с. 11.

108. *Cain M. E., Gazeley K. F., Gelling I. R., Lewis P. M.* Rub. Chem. and Techn., 1972, v. 45, p. 204.
109. *Кавун С. М., Федорова Т. В., Акинъшина Г. И., Тарасова З. Н., Ходжаева И. В.* Высокомолекуляр. соединения, 1973, т. 15А, с. 2378.
110. *Енэда А., Танака М., Мурата Н.* Коге кагаку дзасси, 1971, т. 74, с. 1701.
111. *Коган Л. М., Кроль В. А., Монастырская Н. Б., Давыдов Л. М., Белгородская О. И.* Высокомолекуляр. соединения, 1976, т. 18А, с. 1076.
112. *Коган Л. М., Кроль В. А., Монастырская Н. Б., Фихтенгольц В. С.* Тез. кратких сообщений Международн. симп. по макромолекулярной химии. 1978, Ташкент, т. 4, с. 53.
113. *Коган Л. М., Кроль В. А., Монастырская Н. Б., Фихтенгольц В. С.* Каучук и резина, 1979, № 10, с. 6.
114. *Монастырская Н. Б.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ВНИИСК, 1978.
115. *Коган Л. М., Кроль В. А.* Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1981, т. 26, с. 272.
116. *Валуев В. И., Коган Л. М., Лемешева Т. А., Монастырская Н. Б.* Каучук и резина, 1983, № 3, с. 3.
117. *Фихтенгольц В. С., Коган Л. М., Кроль В. А., Монастырская Н. Б.* Промышленность СК. Научн.-техн. сб. № 4, М.: ЦНИИТЭИНЕФТЕХИМ, 1979, с. 6.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтетического каучука им. акад. С. В. Лебедева,  
Ленинград