

Стабильные гетероциклические радикалы

О.А.Ракитин

Учреждение Российской академии наук

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (499) 135–5328

Обобщены и систематизированы данные по синтезу и структурным свойствам стабильных гетероциклических радикалов со спиновой плотностью на атомах углерода и азота. Рассмотрены соединения, выделенные в индивидуальном виде и охарактеризованные методом РСА за последние 15 лет.
Библиография — 143 ссылки.

Оглавление

I. Введение	679
II. Гетероциклические радикалы со спиновой плотностью на атоме углерода	680
III. Гетероциклические радикалы со спиновой плотностью на атоме азота	681
IV. Заключение	689

I. Введение

В настоящее время известно много типов радикалов, достаточно стабильных, чтобы их можно было выделить и хранить без особых предосторожностей. Среди них доминирующее место занимают гетероциклические радикалы. Разнообразие их молекулярной архитектуры достаточно велико, чтобы можно было отметить общие факторы, отвечающие за устойчивость этих радикалов, сходство геометрических и электронных структур, склонность к димеризации и реакционную способность. В данном обзоре рассмотрены основные классы гетероциклических радикалов с точки зрения их стабильности (устойчивости), молекулярной структуры, а также методы их синтеза.

Следует отметить, что стабильные гетероциклические радикалы известны уже около 100 лет. Развитие их химии показало, что можно построить определенные типы молекул, которые будут стабильны в радикальном состоянии, и, более того, ряд семейств такого рода исследуются десятилетиями.

Стабильные молекулы с открытой электронной оболочкой представляют интерес в разных областях химии. В случае гетероциклических радикалов приоритетными являются исследования, посвященные разработке новых функциональных материалов для электроники и спинтроники.^{1,2} Например, нейтральный 4-(4-цианотетрафторфенил)-1,2,3,5-ди-

тиадиазолильный радикал ($[4\text{-NCC}_6\text{F}_4\text{CNSSN}]^\bullet$) проявляет ферромагнитные свойства с $T_C = 36\text{ K}$ (T_C — температура Кюри) при нормальном давлении и $T_C = 65\text{ K}$ при 16 кбар.³ Некоторые нейтральные радикалы дихалькогеназолильного типа (халькоген — сера, селен) обладают электрической проводимостью в сочетании с ферромагнетизмом ($T_C = 12, 17$ и 28 K в зависимости от структуры).^{4,5} Другие радикалы этого типа, являющиеся в обычных условиях парамагнитными изоляторами (диэлектриками Мотта), под давлением могут металлизироваться.⁶ В твердом состоянии некоторые халькоген-азотные гетероциклические π -радикалы демонстрируют спиновый кроссовер, сопровождающийся магнитным гистерезисом. Наблюдаемая бистабильность связана с сосуществованием в определенном температурном интервале двух фаз: парамагнитных радикалов и их слабосвязанных диамагнитных π -димеров.^{7–10} Считается, что магнитно бистабильные материалы могут найти применение в молекулярных спинтронных устройствах для хранения и обработки информации.¹¹

Одной из основных проблем, возникающих при рассмотрении органических радикалов, является их стабильность. В англоязычной литературе используются два термина для определения этого свойства: *stable* (стабильный) и *persistent* (устойчивый).^{12–14} Нам наиболее близко прагматичное определение Ингольда:¹⁵ стабильным считается такой радикал, который после выделения в индивидуальном виде может храниться долгое время в инертной атмосфере при комнатной температуре; под устойчивыми понимаются радикалы, достаточно долго живущие (обычно в растворах), чтобы их строение могло быть доказано с помощью спектроскопических методов, как правило ЭПР.

В последнее время опубликован ряд обзоров, посвященных различным типам радикальных частиц,^{2, 13, 14, 16–19} однако в мировой литературе отсутствуют обзоры по синтезу и основным свойствам стабильных гетероциклических

О.А.Ракитин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией полисераазотистых гетероциклических соединений ИОХ РАН. Телефон: (499)135–5327, e-mail: orakitin@ioc.ac.ru
Область научных интересов: химия гетероциклических соединений, элементоорганическая химия, сераазотистые и полисеро-содержащие гетероциклы.

Дата поступления 26 октября 2010 г.

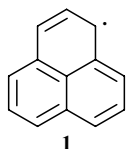
радикалов. Понятно, что свойства радикалов включают в себя многочисленные аспекты (см., например, недавно опубликованную монографию под редакцией Хикса¹⁸). Основное внимание в настоящем обзоре будет уделено структурным свойствам гетероциклических радикалов, особенно упаковкам в кристаллах, крайне важным для их физических и прикладных свойств. Цель обзора — привлечь внимание химиков-органиков, работающих в области гетероциклической химии (в том числе и полиазотистых гетероциклов), к возможности синтеза на основе полученных ими ранее структур стабильных гетероциклических радикалов.

Анализ показывает, что в основном стабильны те гетероциклические радикалы, спиновая плотность которых преимущественно находится на атомах азота и связанного с ним кислорода. Известно лишь несколько типов гетероциклов со спиновой плотностью на атоме углерода. Конечно, данная классификация гетероциклических радикалов носит условный характер, поскольку практически всегда спиновая плотность распределена в значительной степени по всему гетероциклическому кольцу, что подробно обсуждается ниже. В нашем обзоре мы не касаемся одного из наиболее обширных классов стабильных гетероциклических радикалов — нитроксильных радикалов, поскольку они подробно рассмотрены в недавнем обзоре Третьякова и Овчаренко.¹⁷ Не приводятся также данные по радикалам, содержащим в цикле элементы, отличные от углерода, азота, серы и селена (например, бор, фосфор, германий, кремний, металлы), потому что они подробно обсуждены в обзоре Пауэра.¹³ Не рассматриваются и заряженные гетероциклические радикалы — катион- и анион-радикалы. Химия и материаловедение первых — предмет многочисленных обзоров (из недавно опубликованных см., например, статьи^{20,21} и другие статьи этого специализированного выпуска). Изучение вторых, выделенных в виде термически стабильных солей различных катионов, только начинается (см., например,²² и цитируемые там работы). Для остальных типов гетероциклических радикалов приведены в основном данные за последние 15 лет.

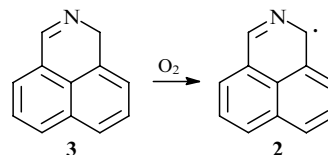
II. Гетероциклические радикалы со спиновой плотностью на атоме углерода

1. Азафеналенильные радикалы

Стабильные радикалы гетероциклической природы, в которых спиновая плотность находится в основном на атоме углерода, являются, как правило, производными феналенильного радикала (1). Сам радикал 1 характеризуется тем, что спиновая плотность в нем распределена в основном по шести α -углеродным атомам (α -положения относительно узловых атомов), и является ярким примером радикала, стабильность которого — следствие делокализации неспаренного электрона. Однако он может в значительной степени димеризоваться при температурах ниже 20°C.

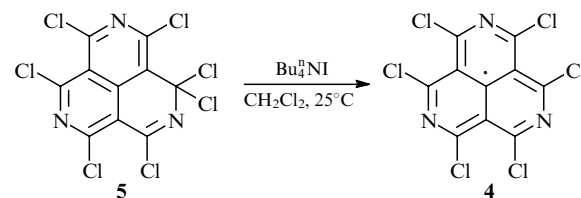


2-Азафеналенильный радикал (2), синтезированный окислением 3*H*-бензо[*de*]изохинолина (3) кислородом воздуха,²³ не димеризуется при комнатной температуре в запаянной ампуле в течение нескольких месяцев.

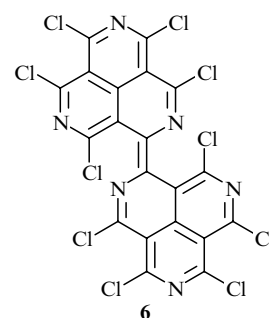


Данные спектроскопии ЭПР показали, что спиновая плотность и в этом радикале находится на атомах углерода, а ее распределение не изменяется существенным образом по сравнению с радикалом 1 — происходит лишь небольшое ее увеличение на ближайших к атому азота атомах углерода.²³ Неожиданным оказался тот факт, что попытка стабилизации азафеналенильного радикала (2) гексафторацетилатом меди привела к лишению радикальных свойств комплекса двухвалентной меди с σ -димером.²³

Перхлорированный 2,5,8-триазафеналенильный радикал (4) (см.²⁴) оказался еще более стабильным, чем радикалы 1 и 2. Например, он может быть выделен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле без существенного разложения. Его синтезируют восстановлением перхлорпроизводного 5 иодидом тетрабутиламмония при комнатной температуре.



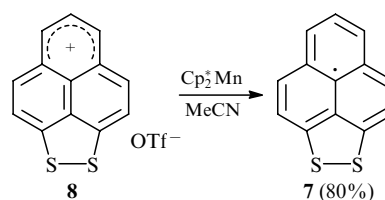
Следует отметить, что, хотя радикал 4 стабилен, при его синтезе требуется соблюдение ряда предосторожностей, чтобы избежать дальнейшей димеризации в соединение 6 с отщеплением двух атомов хлора и образованием двойной связи C=C.²⁴



2. Тиофеналенильные радикалы

Другими представителями семейства феналенильных радикалов, стабилизированных аннелированием гетероцикла к углеводородному кольцу, являются тиофеналенильные радикалы. Известно два представителя этого класса гетероциклических радикалов.

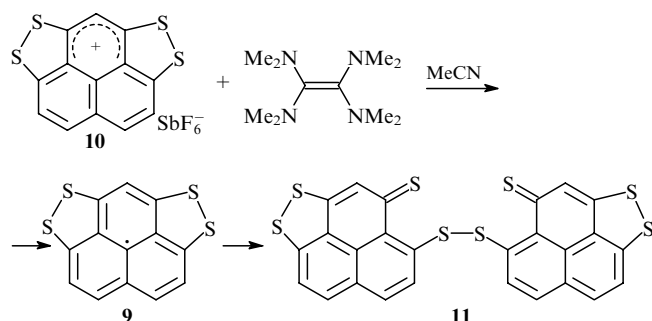
1,9-Дитиофеналенильный радикал (7) получен восстановлением трифлата 1,9-дитиофеналенилия (8) бис(пентаметилциклопентадиенил)марганцем в ацетонитриле.²⁵



Cp* = η^5 -C₅Me₅.

Радикал **7** устойчив в кристаллическом состоянии на воздухе в течение 24 ч, однако легко разлагается в растворах, даже в отсутствие кислорода. При кристаллизации радикал **7**, оставаясь в радикальном состоянии, образует π -димер; он являет собой еще один пример радикала, стабилизированного электронными, а не стерическими факторами.

Достаточно неожиданно феноленильный радикал **9**, содержащий два 1,2-дитиольных цикла, оказался менее стабильным, чем радикал **7**.²⁶ Его получают медленным восстановлением гексафтороантимоната тетрафеноленилия (**10**) тетракис(диметиламино)этиленом в ацетонитриле при комнатной температуре. Присутствие радикала в растворе при комнатной температуре подтверждено данными ЭПР; показано, что в отсутствие кислорода он может храниться неограниченно долго. Однако в твердом состоянии соль **10** образует S—S-димер **11** с разрушением одного из дитиольных циклов. Таким образом, увеличение числа дисульфидных фрагментов может приводить к раскрытию одного из дитиольных циклов и σ -димеризации.

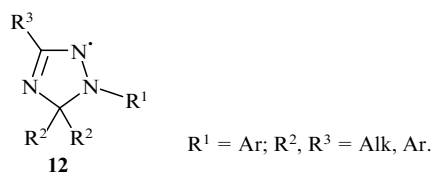


III. Гетероциклические радикалы со спиновой плотностью на атоме азота

1. Радикалы на основе пятичленных гетероциклов

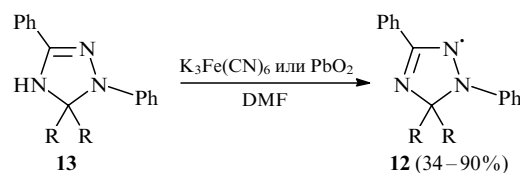
а. 1,2,4-Триазолильные радикалы

1,2,4-Триазолильные радикалы содержат гидразиновую группу, встроенную в циклический, часто ненасыщенный, скелет, способствующий π -делокализации. Известен ряд стабильных дигидротриазолильных радикалов **12**. Условия стабильности следующие: заместитель R^1 должен быть ароматическим, а заместители R^2 и R^3 могут быть как алифатическими, так и ароматическими.



Несколько представителей этого ряда охарактеризованы данными РСА;^{23,24} оказалось, что все они являются мономерами как в твердом состоянии, так и в растворах. Спиновая плотность в триазолильных радикалах **12** сосредоточена в основном на не имеющем экзоциклического заместителя гидразиновом атоме азота, хотя часть ее расположена и на иминном атоме азота.

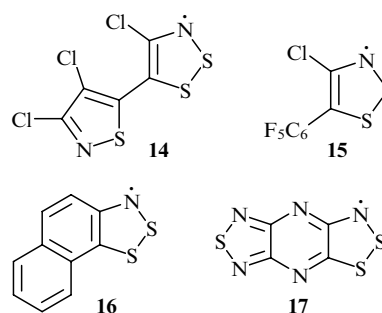
1,2,4-Триазолильные радикалы получают окислением 4,5-дигидро-1*H*-1,2,4-триазолов **13** феррицианидом калия²⁷ или диоксидом свинца в диметилформамиде.²⁸ Выходы радикала могут достигать 90%.



$R = \text{Ph, Me}$; $R-R$ — бифенил-2,2'-диил.

б. 1,2,3-Дитиазолильные радикалы

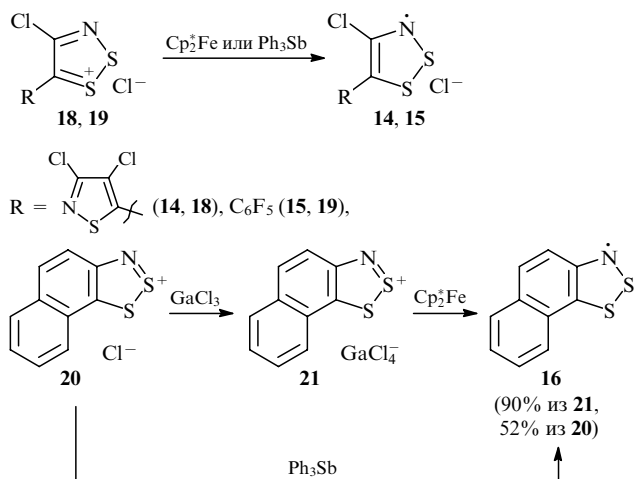
За последние годы Окли с соавт. выделил несколько стабильных 1,2,3-дитиазолильных радикалов, как моноциклических, так и конденсированных. Изучение их строения методом РСА неожиданно показало, что дитиазолилы **14–17** имеют различные типы структур в твердом состоянии.



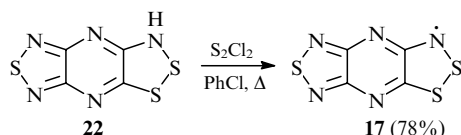
Единственный радикал, существующий в виде мономера, — это 1,2,3-дитиазолильный радикал **14** с изотиазолильным заместителем в положении 5;²⁹ в кристалле его молекулы вовлечены в π -стэкинг-взаимодействия. В то же время другой неконденсированный дитиазолил **15** имеет структуру *гош*- π -димера, связанного по положениям 1 межмолекулярными связями $S \cdots S$ (3.2987 Å).³⁰

Конденсированный с нафталиновым циклом 1,2,3-дитиазолил **16** образует кофациальные (cofacial) π -димеры (расстояние между радикалами в димере 3.0534 Å),³¹ а трициклический радикал **17** — π -димеры с антипараллельным расположением гетероциклов (расстояние между радикалами в димере 3.2331 Å).³² Таким образом, в димерах частиц **15–17** расстояние между атомами серы составляет от 3.0 до 3.3 Å, что больше суммы двух ковалентных радиусов, но меньше суммы двух ван-дер-ваальсовых радиусов атома S. Данные спектров ЭПР и квантово-химические расчеты показывают, что спиновая плотность в конденсированных 1,2,3-дитиазолильных радикалах **16** и **17** делокализована, что, очевидно, является причиной повышенной стабильности выделенных радикалов. Однако ситуация с устойчивостью этого класса гетероциклических радикалов не так проста, как кажется; например, их селеновые аналоги оказались термически нестабильными.³¹

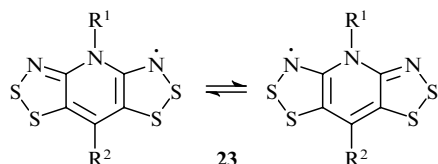
Как правило, 1,2,3-дитиазолильные радикалы **14–16** получают восстановлением соответствующих солей 1,2,3-дитиазолия **18–21** декаметилферроценом^{30,31} или трифенилсурьмой.^{29,31}



Образование радикальных частиц может происходить и при окислении 1,2,5-тиадиазоло-1,2,3-дифтазопиразина (22).³² Наилучший результат среди исследованных окислителей (S_2Cl_2 , SO_2Cl_2 , бром, хлор) показал монохлорид серы в кипящем хлорбензоле: выход радикала **17** составил 78%.



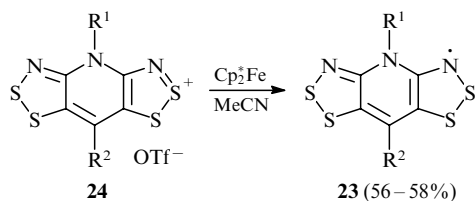
Несомненным достижением последних лет явилось развитие Окли с соавт.^{33–36} подходов к так называемым резонансно-делокализованным 1,2,3-дифтазолильным радикалам **23**. Последние, в отличие от других конденсированных дифтазолилов (например, **16** и **17**), мономерны в растворе и в твердом состоянии.



$\text{R}^1 = \text{H, Me, Et, Pr}^n$; $\text{R}^2 = \text{H, Me, Ph, Cl}$.

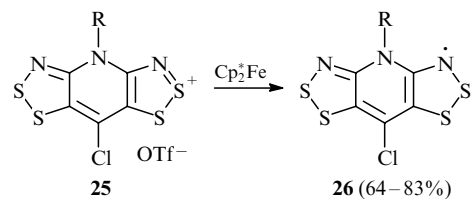
Одно из соединений **23** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$) существует в твердом состоянии в виде мономеров, образующих стопки посредством π -взаимодействий. Наиболее короткие межмолекулярные расстояния — контакты $\text{S} \cdots \text{S}$ латерального типа (3.368 Å).³⁶

Бис(1,2,3-дифтазоло)пиридиновые радикалы **23** были получены из соответствующих солей **24** действием декаметилферроцена в ацетонитриле.³⁶



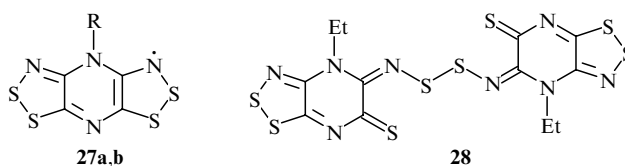
$\text{R}^1 = \text{Me, Et}$; $\text{R}^2 = \text{Me, Ph}$.

Хлорсодержащие катионы **25** в этих условиях также образуют соответствующие радикалы **26**.^{34, 35}



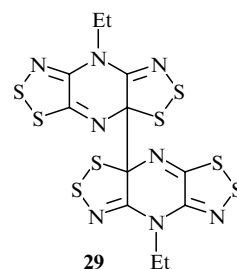
$\text{R} = \text{Me, Et}$.

Пиразиновые аналоги радикалов **23** — соединения **27a,b** — охарактеризованы как радикальные частицы с помощью спектров ЭПР и циклической вольтамперометрии в растворах. В твердом состоянии они неожиданно демонстрируют совершенно разное поведение. Этильное производное **27a** образует σ -димер **28** за счет образования $\text{S} \cdots \text{S}$ -связи (2.82 Å).³⁷



$\text{R} = \text{Et}$ (a), Me (b).

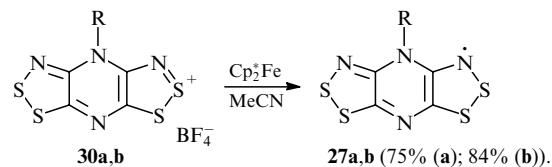
Интересно, что оно может кристаллизоваться и в другом виде — с образованием σ -связи $\text{C} \cdots \text{C}$ (1.607 Å) (димер **29**).



Авторы предполагают, что причиной образования таких димеров является наличие существенной спиновой плотности на атомах углерода и на атомах серы радикала **27a**.

Кристаллы метильного производного **27b** состоят из недимеризованных радикальных частиц, которые упаковываются в связанные между собой по типу «ласточкина хвоста» параллельные π -стопки. В этой упаковке существуют многочисленные контакты $\text{S} \cdots \text{S}$ и $\text{S} \cdots \text{N}$.³⁸

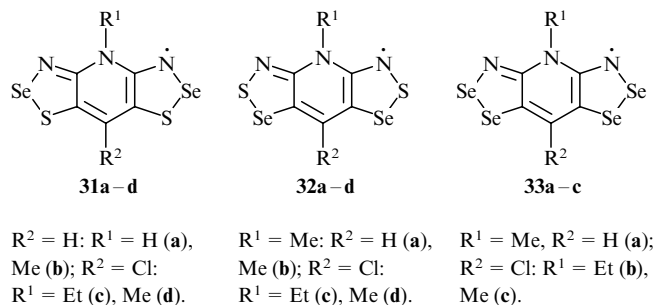
Пиразиновые радикалы **27a,b** получают восстановлением тетрафтороборатов 1,2,3-дифтазолия **30a,b** декаметилферроценом в ацетонитриле.³⁸



$\text{R} = \text{Et}$ (a), Me (b).

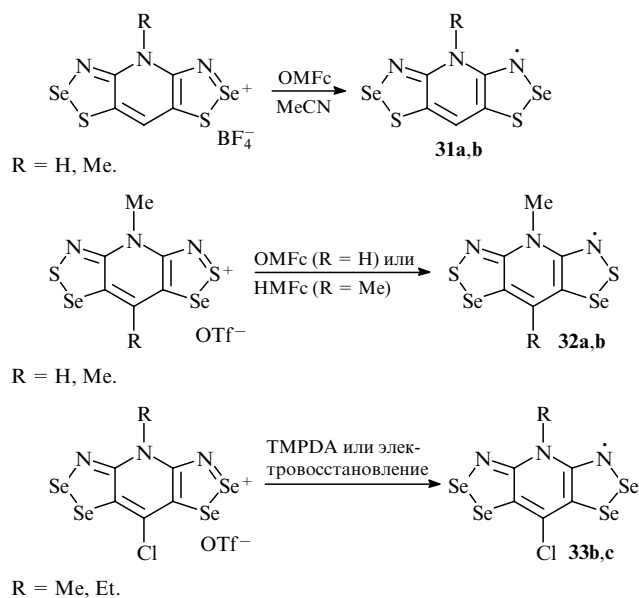
В процессе поиска тиазолильных радикалов, представляющих практический интерес, Окли и соавт.³¹ синтезировали семейство резонансно-делокализованных 1,2,3-дифтазолильных радикалов, в которых часть или даже все атомы серы были заменены на селен. Оказалось, что в отличие от селеновых аналогов моноциклических 1,2,3-дифтазолильных

радикалов, которые настолько неустойчивы, что их нельзя было выделить в индивидуальном виде (см. предыдущий раздел),³¹ все селеновые производные **31–33** — стабильные соединения. Установлено, что в твердом виде они могут состоять как из мономерных радикалов, так и из связанных связью Se—Se σ -димеров, аналогичных димеру **28**.



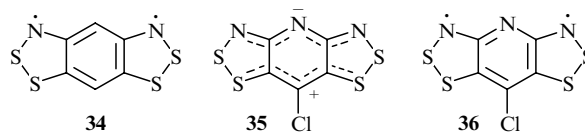
Радикалы **31a,b** образуют изоструктурные кристаллы, которые состоят из объединенных связью Se—Se σ -димеров, уложенных в π -стопки; последние связаны многочисленными межмолекулярными контактами Se $\cdots$ Se, Se $\cdots$ S и Se $\cdots$ N.^{39,40} В то же время радикалы **32a,b** и **33a** кристаллизуются в виде недимеризованных молекул, формирующих π -стопки,⁴¹ которые связаны в ленты за счет межмолекулярных контактов элемент—элемент. Такие же кристаллические структуры имеют и радикалы **31c**, **32c** и **33b**.⁴² Метильные производные **31d**, **32d** и **33c** также кристаллизуются в виде мономеров, однако кристаллы не изоморфны.⁴³

Разнообразие восстановителей, используемых для получения бис(тиаселеназоло)пиридинов **31–33** из соответствующих солей, гораздо шире, чем для бис(дитиазоло)пиридинов **27**. Применялись октаметилферроцен (OMFc)^{39,41} и гексаметилферроцен (HMFc),⁴³ *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилдианин (TMPDA),⁴² а также электрохимическое восстановление.^{42,43}

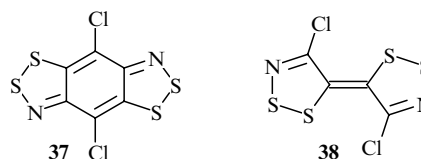


Особый интерес представлял синтез соединений, содержащих в молекуле два 1,2,3-дитиазольных цикла, каждый из которых имеет неспаренный электрон. Бензобис(1,2,3-дитиазол) (**34**), для которого было предсказано основное триплетное состояние,⁴⁴ еще не синтезирован. В то же время получен трицикл **35**, в котором атом углерода замещен на

атом азота. По данным РСА и квантово-химических расчетов, он имеет строение антиароматического цвиттер-иона, а не бирадикала **36**.⁴⁵



Попытки получить другие бирадикалы с аннелированными (соединение **37**)⁴⁶ или связанными экзоциклической двойной связью C=C (соединение **38**)⁴⁷ дитиазольными циклами привели лишь к хиноидным структурам с замкнутой электронной оболочкой. Общий анализ дихотомии «бирадикал – соединение с замкнутой оболочкой» дан в обзоре¹⁹.

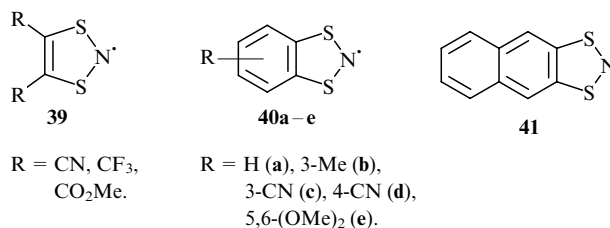


Специально было изучено взаимодействие арено-1,2,3-дитиазольных радикалов с кислородом воздуха в растворе. Оказалось, что реакция сопровождается перегруппировкой, приводящей к *N*-сульфинилпроизводным 2,2'-диаминодиарилдисульфидов.^{48, 49}

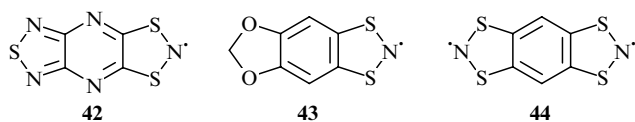
в. 1,3,2-Дитиазолильные радикалы

Структурными изомерами рассмотренных в предыдущем разделе 1,2,3-дитиазолильных радикалов являются 1,3,2-дитиазолильные радикалы. Более десятка из них охарактеризовано методом РСА. В целом эти радикалы особенно стабильны в твердом виде, в растворах они могут реагировать с кислородом воздуха.

1,3,2-Дитиазольные радикалы могут образовывать различные типы кристаллов. Влияние электронных эффектов заместителей для этих радикалов велико, поскольку делокализация неспаренного спина, как правило, существенна. Моноциклические 1,3,2-дитиазолилы **39** в кристалле образуют кофациальные π -димеры.^{50, 51} Бензоаннелированный радикал **40a** может образовывать centrosymmetrichные антарациальные π -димеры.^{52, 53} Кристаллы нафто-1,2,3-дитиазолила (**41**),⁵⁴ 1,2,5-тиадиазоло-1,3,2-дитиазолопир-азинила (**42**) (см.⁵⁵) и кофациальных π -димеров бензодитиазолилов **40b–d**^{56–58} имеют паркетную упаковку, а трициклического радикала **43** — немного искаженную π -стопочную.⁵⁹ Совсем недавно было установлено, что бензоаннелированные радикалы (например, **40e**) могут оставаться в кристалле мономерами, образуя сложную упаковку без π -димеризации.⁵⁹

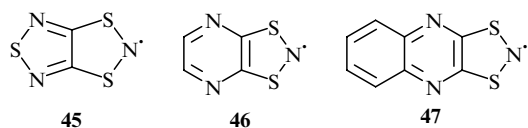


† В литературе кофациальные и антрафациальные димеры нередко называют цисоидными и трансоидными, однако эти термины не отвечают рекомендациям ИЮПАК.



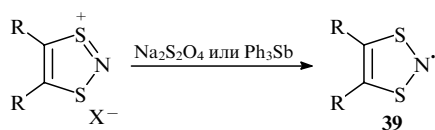
Следует отметить, что в случае 1,3,2-дителиазолилов удается получить бирадикальные структуры, например бензо-1,2,4,5-бис(1,3,2-дителиазолил) (**44**), кристаллы которого состоят из отдельных молекул, образующих π -стопки со сдвигом (slipped stacks); угол между молекулярными плоскостями составляет 32.4° , межплоскостное расстояние — $3.49 \text{ \AA}$.⁶⁰ Спектры ЭПР показывают, что бирадикал **44** в некоторых растворителях (например, в толуоле) может находиться в равновесии с π -димерами обоих типов — центросимметричным и кофациальным.⁶⁰

Окли с соавт.^{10, 55, 61–65} обнаружил, что структуры конденсированных 1,3,2-дителиазолилов **42**, **45** и **46** зависят от температуры и обладают свойством магнитного гистерезиса. На примере радикала **46** установлено,⁶⁵ что при температурах от 297 до 343 K эти радикалы упаковываются в цепочки, организованные по принципу «голова–хвост», однако при более высокой температуре они существуют в виде мономеров, а при более низкой — в виде π -димеров. Переход между димерными и мономерными структурами демонстрирует гистерезис. В промежутке между этими значениями температуры радикалы обладают свойством бистабильности, т.е. могут существовать как в виде мономера, так и в виде димера в зависимости от направления изменения температуры.



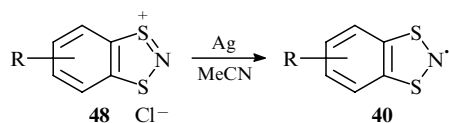
Заметим, что хиноксалино-1,3,2-дителиазолил (**47**) также состоит из мономеров, которые упаковываются в π -стопки со сдвигом,^{54, 55} хотя явление гистерезиса в данном случае не обнаружено, что показывает тонкую зависимость структура–свойства в 1,3,2-дителиазолильных радикалах.

Основным методом получения 1,3,2-дителиазолильных радикалов является восстановление соответствующих 1,3,2-дителиазолиевых солей. Для моноциклических производных **39** обычно используют дитионит натрия в диоксиде серы⁵¹ или трифенилсурьму в хлористом метиле.⁶⁶



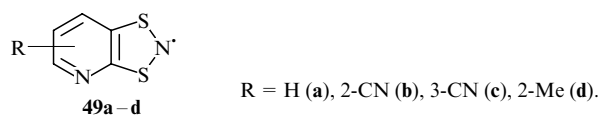
$\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}, \text{CF}_3, \text{CN}; \text{X} = \text{AsF}_6, \text{SbF}_6.$

Для синтеза бензоаннелированных радикалов **40** из 1,3,2-дителиазолиевых солей **48** применяется элементное серебро в ацетонитриле.

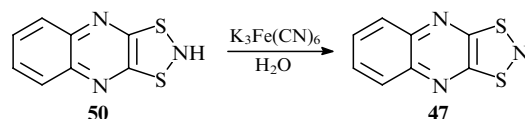


R	Ссылки	R	Ссылки
H	67	5-CN	57
5-Me	67	4,5,6,7-F ₄	68
4-CN	58	5,6-(OMe) ₂	59

Для синтеза конденсированных с гетероциклами 1,3,2-дителиазолильных радикалов могут быть использованы различные восстановители: трифенилсурьма для получения бирадикала **44** (см.⁶⁰) и радикалов **42**,⁵⁵ **45**,⁵³ дитионит натрия (для синтеза соединения **44**),⁶³ серебро в ацетонитриле (для получения пириодитиазолилов **49a–d**).⁵⁶ В последнее время показано, что в качестве восстановителей удобно использовать полиметилпроизводные ферроцена, поскольку от числа метильных групп существенно зависит восстанавливающая способность ферроцена. В частности, для получения радикала **49a** предложен диметилферроцен.⁶⁹



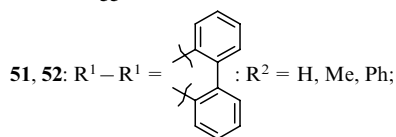
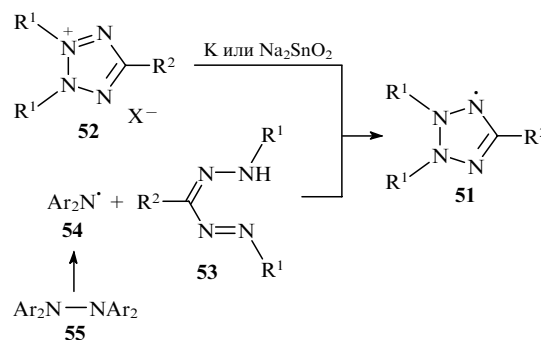
Другим известным, хотя и редко применяемым методом получения 1,3,2-дителиазолильных радикалов является окисление незамещенного 1,3,2-дителиазолохиноксалина (**50**) феррицианидом калия в воде.⁵⁵



г. 1,2,3,4-Тетразолильные радикалы

Хотя в литературе описан синтез ряда тетразолильных радикалов **51**, они не привлекают внимания химиков уже более 30 лет. Нет ни одного примера тетразолильного радикала, строение которого было бы исследовано методом РСА. Известно, что эти радикалы существуют в виде мономеров как в твердом состоянии, так и в растворах при низких температурах (ниже 90 K).⁷⁰ Установлено, что стабильность таких радикалов возрастает с увеличением силы и числа электроноакцепторных заместителей.^{70, 71}

Получают тетразолильные радикалы восстановлением соответствующих солей тетразолия **52** металлическим калием в диметоксигтане⁷² или стannитом натрия в смеси вода–бензол.⁷³



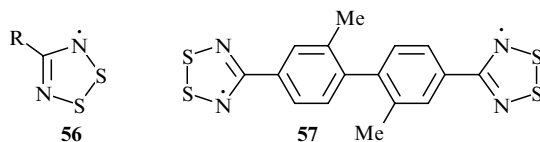
51, 53: $\text{R}^1 = 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 4\text{-NCC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeCO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ и др.; $\text{R}^2 = \text{Bu}^t$; $\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4.$

Другим методом является отщепление атома водорода от формазанов **53** с последующей циклизацией в тетразоль-

ный цикл под действием бис(4-толил)аминильного радикала (54), который образуется *in situ* из тетракис(4-толил)гидраза (55) при нагревании до 60°C.⁷⁰

д. 1,2,3,5-Дитиадiazолильные радикалы

1,2,3,5-Дитиадiazолильные радикалы 56 являются одним из важнейших и наиболее изученных классов гетероциклических тиазолильных радикалов. Они, как правило, устойчивы в растворах в отсутствие кислорода и в твердом состоянии, а также обладают высокой термической стабильностью.



1,2,3,5-Дитиадiazолильные радикалы существуют в виде мономеров только в растворе, и то часто устанавливается равновесие мономер–димер. В твердом состоянии они образуют димеры. Исследования дитиадiazолильных радикалов 56 методом РСА показали, что в зависимости от стерических характеристик заместителя R они могут образовывать различные типы π -димеров.

4-Фенил-1,2,3,5-дитиадiazолил 56 (R = Ph) образует кофациальный π -димер с двумя контактами S...S.⁷⁴ Ряд других производных с ароматическими заместителями также имеют подобные структуры.^{75–82} Наиболее короткие межмолекулярные контакты (3.0–3.1 Å) в димерах образованы атомами серы, как и во многих других тиазолильных радикалах. 1,2,3,5-Дитиадiazолилы с неплоскими заместителями (R = Me, CF₃, NMe₂) кристаллизуются в виде кофациальных π -димеров несколько иного строения.^{83–86} Из-за стерических препятствий гетероциклы развернуты относительно друг друга, при этом сохраняется только один контакт S...S (в англоязычной литературе такие димеры называют *twisted*).

В то же время 1,2,3,5-дитиадiazолил 56 с CN-группой в фенильном кольце (R = 3-NCC₆H₄)⁷⁵ образует антафациальные centrosymmetrical π -димеры с расстоянием S...S 3.075 Å. Аналогичным образом формируются димеры в структурах дитиадiazолила 56 (R = 3-F-4-CF₃C₆H₃)⁸² (расстояния S...S 2.096–3.076 Å) и бирадикала 57.⁸⁷

Некоторые фторарильные производные 1,2,3,5-дитиадiazолилов вообще не образуют димерных структур.^{88–91} Другие 1,2,3,5-дитиадiazолилы кристаллизуются в виде смеси мономеров и π -димеров с различной ориентацией гетероциклических колец.⁹²

Основным, если не единственным, методом синтеза этих радикалов является восстановление соответствующих 1,2,3,5-дитиадiazолиевых солей 58 (чаще всего хлоридов). Широко применяется трифенилсурьма в ацетонитриле,^{80, 89, 90, 93, 94} причем выходы радикалов могут достигать 73%.



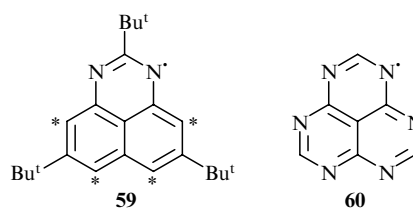
Реже используются другие восстанавливающие агенты: цинк с медью в тетрагидрофуране⁸⁸ или в жидком диоксиде

серы,^{82, 92} серебро в том же растворителе.⁹¹ В последнее время предпочтение отдается полиалкилферроценам.⁹⁵

2. Радикалы на основе шестичленных гетероциклов

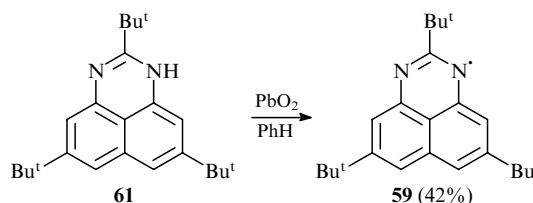
а. Диазафеналенильные радикалы

Одной из возможностей модифицирования феналенильного радикала (1) (см. раздел II.1) с целью повышения его стабильности является введение гетероатомов в шестичленный ароматический цикл, причем таким образом, чтобы спиновая плотность была сосредоточена на гетероатоме. Этот подход в сочетании с введением объемных заместителей до настоящего времени реализован Накасудзи⁹⁶ на единственном примере — 2,5,8-три-*трет*-бутил-1,3-дизафеналениле (59). Оказалось, что введение двух атомов азота и трех *трет*-бутильных групп в структуру феналенильного радикала (1) приводит к существенному увеличению его стабильности. В кристаллическом состоянии диазафеналенил 59, по данным РСА, образует π -димеры, в которых гетероциклы расположены приблизительно параллельно друг другу и развернуты на 60°; димеры упаковываются в колонны, что важно для электропроводности органических твердых тел. Согласно данным спектров ЭПР и квантово-химических расчетов, спиновая плотность на двух атомах азота существенно уменьшается, а на четырех оставшихся α -атомах углерода (отмечены звездочкой) увеличивается по сравнению с распределением ее в феналенильном радикале. Это делает указанные четыре положения более химически активными, что нивелируется введением объемных *трет*-бутильных групп в положения 5 и 8.



Следует отметить, что потенциально более стабильный гексаазааналог феналенильного радикала (60), в котором спиновая плотность должна быть распределена на атомах азота, так и не был получен из соответствующего аниона. Изучение электрохимического поведения последнего показало, что он имеет гораздо более высокий потенциал восстановления, чем другие азафеналенильные анионы; это свидетельствует об аномально высокой устойчивости данного аниона.⁹⁷

Дизафеналенильный радикал 59 получают окислением 2,5,8-три-*трет*-бутил-1,3-дизафеналена (61) диоксидом свинца в бензоле.⁹⁶



б. Феназинильные радикалы

Феназинильные радикалы 62 наряду с феноксазинильными и фенотиазинильными радикалами составляют часть семей-

ства аминильных радикалов $[R_2N^\bullet]$, причем если аминильный радикал является частью гетероцикла, окруженного ароматическими кольцами, стабильность радикала существенно увеличивается.

Известен целый ряд стабильных феназинильных радикалов:^{98–102} заместитель при атоме азота пиперазинового цикла может быть алкильной, арильной или бензильной группой, но не атомом водорода. Ароматические кольца могут быть незамещенными или содержать алкильные заместители, причем наиболее устойчивы соединения с двумя объемными *tert*-бутильными группами. В растворе при комнатной температуре феназинилы **62** остаются в виде мономеров. В твердом виде они могут кристаллизироваться в виде цепочек мономеров,⁹⁸ смеси мономеров и π -димеров, причем по-разному расположенных в элементарной ячейке,¹⁰¹ а также в виде смеси разных π -димеров.^{100,102} π -Димеры характеризуются короткими межмолекулярными (внутридимерными) контактами ($< 3.3 \text{ \AA}$). Электронные спектры поглощения содержат низкоэнергетические максимумы, которые отсутствуют у мономерных молекул. Все это свидетельствует о сильном электронном взаимодействии в π -димерных структурах. Однако в случае феназинильного радикала **62** ($R^1 = 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $R^2 = 3\text{-Bu}^t$) благодаря сильным стерическим затруднениям в кристалле отсутствуют π – π -взаимодействия между ближайшими соседями.¹⁰²

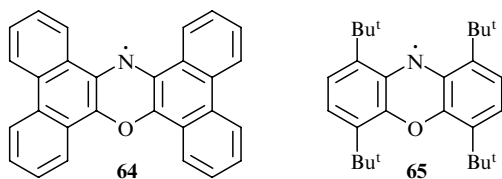
Основные исходные соединения для синтеза феназинильных радикалов **62** — соли феназиния **63**. Природа аниона этих солей, по-видимому, не имеет значения для успешного протекания окисления; обычно используют гексафторофосфаты и тетрафторобораты. В качестве окислителей применяют аскорбиновую кислоту^{99,101} и феррицианид калия;¹⁰¹ выходы радикалов во всех случаях невысокие.



$R^1 = \text{Me, Et, Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{Ph, } 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, \text{Bn}$; $R^2 = \text{Me, Bu}^t$; $n = 0-2$;
 $X = \text{PF}_6, \text{BF}_4$ и др.

в. Феноксазинильные радикалы

Известно не так много радикалов этого класса, которые были выделены в твердом состоянии (< 10 примеров). Как правило, они достаточно устойчивы для регистрации спектров ЭПР. Однако установлено, что сигнал ЭПР даже у устойчивого полициклического феноксазинила **64** пропадает почти полностью в течение пяти месяцев.¹⁰³ Для другого радикала этого типа (**65**) получены данные РСА,¹⁰⁴ однако сведения об упаковке молекул в кристалле отсутствуют.

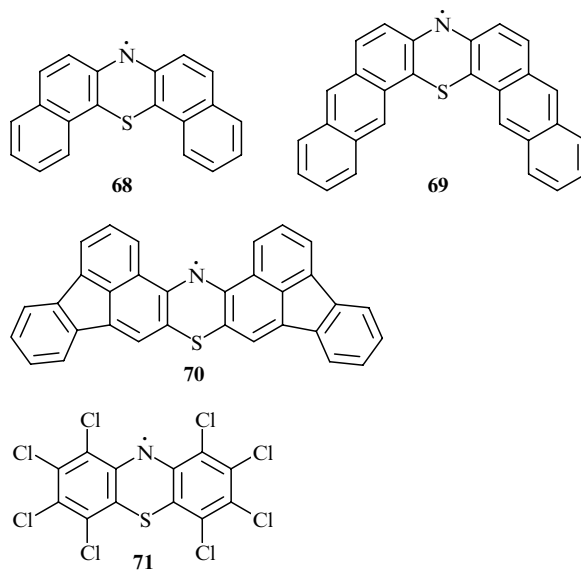


Синтезируют феноксазинильные радикалы **66** окислением соответствующих феноксазинов **67** бромом,¹⁰⁵ солью Мора $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2)$ (см.¹⁰⁶) или кислородом воздуха.¹⁰⁴

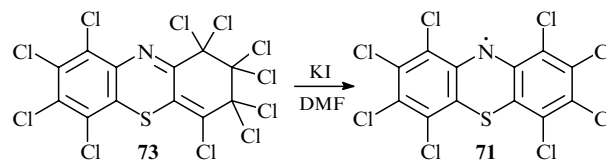


г. Фенотиазинильные радикалы

Не все соединения этого класса, как и описанные в предыдущем разделе феноксазинильные радикалы, обладают высокой стабильностью. Достаточно устойчивы полициклические производные **68–70**, в которых гетероциклы конденсированы с ароматическими кольцами; температуры плавления этих соединений $> 300^\circ\text{C}$.^{107–109} Устойчив также перхлорированный фенотиазинил **71**.¹¹⁰



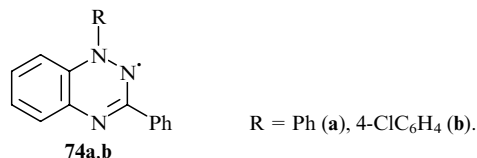
Полициклические фенотиазинилы **68–70** получают дегидрированием соответствующих конденсированных фенотиазинов **72** оксидом ртути в кипящем толуоле (в случае соединения **68**) (см.¹⁰⁷) или диоксидом свинца (для фенотиазинов **69, 70**)^{108,109} в кипящем ксилоле либо 1,2,4-трихлорбензоле, а полихлорированное производное **71** — дехлорированием 1,1,2,2,3,3,4,6,7,8,9-ундекалор-2,3-дигидро-1*H*-фенотиазина (**73**) иодидом калия в диметилформамиде.¹¹¹



д. 1,2,4-Триазинильные радикалы

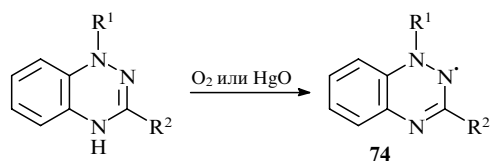
1,4-Дигидро-1,2,4-бензотриазин-4-ильные радикалы **74a,b**, синтезированные впервые в 1968 г.,¹¹² отличаются особой стабильностью среди азотцентрированных гетероцикличе-

ских радикалов. В частности, по сообщению авторов работы¹¹³, образец соединения **74a**, полученный в 1973 г., не изменил своих свойств до 2002 г.



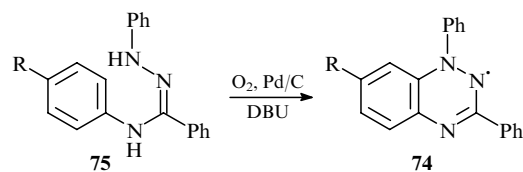
В кристалле π - π -взаимодействие электронных систем бициклического фрагмента молекул приводит к π -стэкингу (т.е. образованию стопок молекул).^{113–115} Кроме π -стэкинга и водородных связей C—H $\cdots$ N, следует отметить копланарное расположение фенильного заместителя в положении 3 относительно плоскости гетероцикла, принимающего непосредственное участие в π - π -взаимодействиях. Полученные результаты позволили авторам сделать вывод, что стабильность радикалов **74a** обусловлена высокой степенью делокализации неспаренного электрона в амидразонном фрагменте триазинового цикла, а также частично в аннелированном бензольном ядре, причем эти характеристики практически не зависят от заместителей в фенильном цикле в положении 1.¹¹³ Аналогичные данные были получены и для радикала **74b**.¹¹⁶

Синтезируют бензотриазинильные радикалы **74** окислением соответствующих бензотриазинов кислородом воздуха^{112–115} или оксидом ртути.¹¹⁶



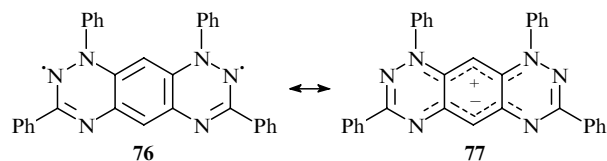
R¹ = Ph, 4-O₂NC₆H₄, 4-ClC₆H₄ и др.; R² = Ph, Bu^t, O(CH₂CH₂)₂N и др.

Другим методом является каталитическое окисление амидразонов **75** кислородом воздуха в присутствии палладия на угле и 1,8-дизабиицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU).¹¹⁷



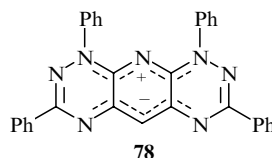
R = H, Me, OMe, CF₃, Cl, Br, I.

Конденсация двух триазиновых циклов с бензольным кольцом могла бы привести к бирадикалу **76**, и соединение такого строения было получено.¹¹⁸ Однако оно не дало спектра ЭПР. Данные РСА и квантово-химические расчеты показали, что оно имеет цвиттер-ионную структуру **77** с низколежащим триплетным состоянием.



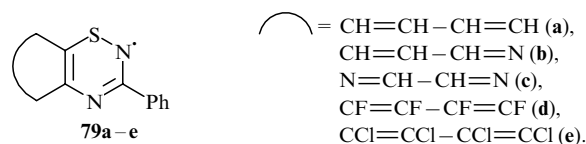
Интересно, что это соединение демонстрирует сольватохромно, т.е. изменение спектра поглощения при изменении

сольватирующей способности растворителя. Примечательно, что введение атома азота в центральное кольцо (соединение **78**) не приводит к формированию бирадикальной структуры, наиболее устойчивой также является цвиттер-ионная структура **78**.¹¹⁹



е. 1,2,4-Тиадiazолильные радикалы

Циклические 1,2,4-тиадiazолильные радикалы **79** являются частью семейства резонансно-делокализованных тиаминальных радикалов **80**. Ряд нециклических радикалов **80** идентифицирован в качестве промежуточных соединений (см., например,¹²⁰), однако в целом они оказались недостаточно устойчивыми, чтобы их можно было выделить и охарактеризовать.

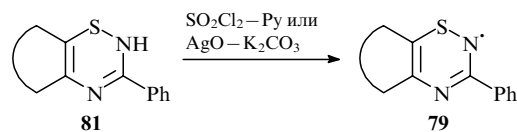


Циклические представители этого семейства (**79**) гораздо более устойчивы. Казинским с соавт.¹²¹ синтезирован ряд конденсированных 1,2,4-тиадiazолилов **79a-e**.

Количественные измерения спектров ЭПР показали, что устойчивость этих радикалов возрастает в ряду **79c** < **79a** < **79b** < **79e** < **79d**. Все радикалы стабильны в толуольных растворах при –80°C, но при более высокой температуре постепенно разлагаются, причем основным процессом является их окисление кислородом воздуха до S-оксидов. При комнатной температуре время полураспада наиболее стабильного фторированного соединения **79d** составляет 4 месяца.

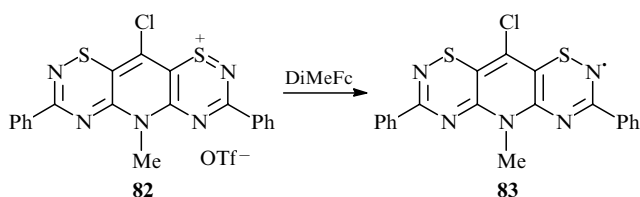
По данным РСА, в кристалле радикалы образуют взаимопроникающие стопки, в которых молекулы расположены антипараллельно и связаны в слабые димерные пары многочисленными межмолекулярными контактами N $\cdots$ S.

Радикалы **79** получают окислением соответствующих конденсированных тиадiazинов **81** смесью сульфурилхлорид–пиридин в толуоле или оксид серебра–карбонат калия в смеси толуола и ацетонитрила, причем наибольшие выходы продукта (86–98%) были получены в первом случае, за исключением радикала **79b**, который лучше синтезировать с оксидом серебра (выход 38%).¹²¹



Восстановлением соли **82** диметилферроцена (DiMeFc) в ацетонитриле Окли получил резонансно-стабилизирован-

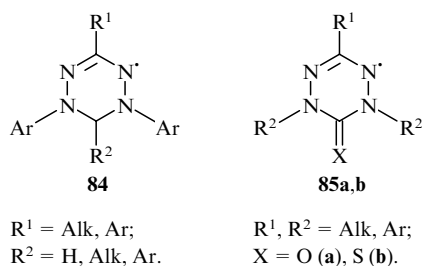
ный аналог соединений **79** — бис(тиадиазиновый) радикал **83**.¹²²



Это соединение удивительно термически стабильно и в растворе, и в твердом состоянии, а также устойчиво по отношению к кислороду воздуха и к нагреванию. Данные РСА показали, что радикалы **83** не димеризованы. Они имеют плоскую структуру (с учетом и фенильных колец), что обеспечивает высокую делокализацию спиновой плотности. В кристалле радикалы **83** образуют стопки за счет π -стэкинга. Данные спектров ЭПР и квантово-химических расчетов показывают, что спиновая плотность находится главным образом на четырех атомах азота тиадиазиновых циклов.

ж. Вердазильные радикалы

Существует два типа вердазильных радикалов, соответствующих структурам **84** и **85**.



За время, прошедшее со дня их открытия, получено более 100 стабильных вердазильных радикалов типов **84** и **85**, причем оба этих класса относятся к наиболее устойчивым среди гетероциклических радикалов. Такие радикалы могут быть выделены в твердом виде и храниться без разложения длительное время даже в присутствии кислорода воздуха и влаги; основой их стабильности является возможность делокализации неспаренного электрона между двумя химически эквивалентными частями молекулы. Эти радикалы не ассоциируются и не димеризуются; их важная особенность состоит в том, что стабильны также структуры, не содержащие объемных заместителей.

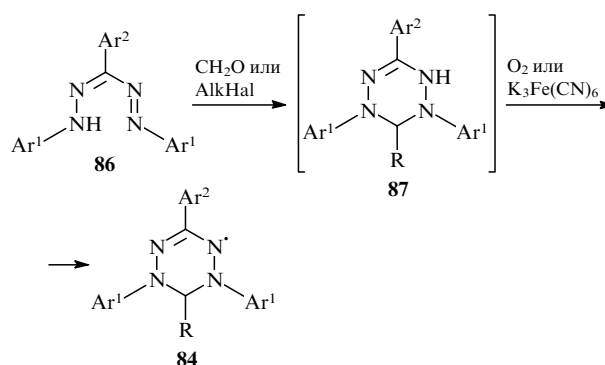
Присутствие фенильного заместителя в положении 6 радикала **84** ($R^2 = \text{Ph}$) препятствует стэкингу молекул в кристалле. В результате образуются цепочечные структуры лестничного типа со сдвигом.¹²³ В случае вердазильных радикалов **84**, у которых отсутствуют объемные заместители в положении 6 (например, $R^2 = \text{H}$), молекулы упаковываются в колонны.¹²⁴

Для оксовердазилов **85a** известны представители и с арильными, и с алкильными заместителями у гетероциклических атомов азота, причем стабильность радикалов существенно зависит от природы заместителей. Так, для радикалов **85a** ($R^2 = \text{Me}$) устойчивость может изменяться в широких пределах — от неограниченной до умеренной (несколько часов) — в зависимости от заместителя R^1 .

Недавно было показано, что при замене метильной группы на изопропильную ($R^2 = \text{Pr}^i$) устойчивость радикалов **85a** значительно увеличивается.¹²⁵

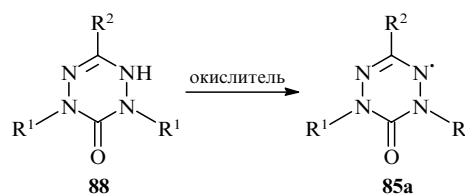
В кристаллическом состоянии молекулы оксовердазилов **85a** формируют линейные π -стопки, в которых вердазильное кольцо одной молекулы частично накладывается на ароматический (гетероароматический) цикл заместителя в положении 6 соседней молекулы в стопке. В стопках наблюдается ряд межмолекулярных контактов (3.6–3.9 Å), несколько превышающих ван-дер-ваальсовы контакты для уложенных в стопки колец (3.35 Å), однако существенные взаимодействия между стопками отсутствуют.¹²⁶ Совсем недавно было показано, что 1,5-диметил-6-оксовердазильные радикалы **85a** ($R^1 = \text{H, Me}; R^2 = \text{Me}$) образуют в твердом состоянии π -димерные частицы с близкими контактами между радикалами (3.10 Å), которые расположены антипараллельно и характеризуются рядом межатомных ($\text{C}\cdots\text{C}$ и $\text{N}\cdots\text{N}$) контактов меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов для этих атомов.¹²⁷

Вердазильные радикалы **84** синтезируют на основе формазанов **86**, которые реагируют с формальдегидом или алкил(бензил)галогенидами в присутствии основания, образуя тетрагидротетразины **87**, окисление которых кислородом воздуха^{123, 128, 129} или феррицианидом калия¹³⁰ приводит к целевым соединениям. Окисление тетрагидротетразина проходит настолько легко, что его обычно не выделяют из реакционной среды.



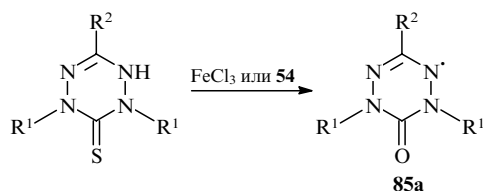
$\text{Ar}^1 = \text{Ph, 4-}Y\text{C}_6\text{H}_4$ ($Y = \text{Me, OMe, Cl, CN}$);
 $\text{Ar}^2 = \text{Ph, 4-}Z\text{C}_6\text{H}_4$ ($Z = \text{NO}_2, \text{Me, OMe}$); $R = \text{H, Alk}.$

Оксовердазилов **85a** образуются при окислении легкодоступных тетразанов **88** широким рядом окислителей: бензохиноном,^{125, 128, 131–134} феррицианидом калия,^{134–136} периодатом натрия,^{134, 137} диоксидом свинца.¹³⁸



$R^1 = \text{Me, Pr}^i; R^2 = \text{Ar, Het}.$

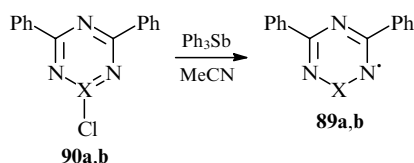
Для синтеза тиоксовердазилов **85b** феррицианид калия не всегда пригоден,¹³⁹ лучше использовать в качестве окислителя бис(4-толил)аминильный радикал (**54**), получаемый нагреванием тетракис(4-толил)гидразина (**55**), или хлорид железа(III).^{130, 139}



$R^1 = \text{Me, Ph}; R^2 = \text{H, Ph, Bu}^t$.

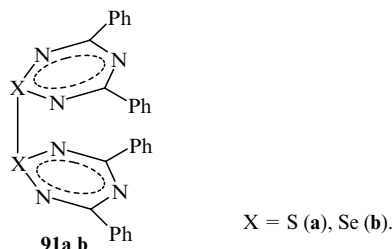
3. Тиатриазинильные радикалы

В литературе описан лишь один пример стабильного 1,2,4,6-тиатриазинильного радикала — 3,5-дифенильное производное **89a**. Его получают восстановлением 3,5-дифенил-1-хлор-1,2,4,6-тиатриазина (**90a**) трифенилсурьмой в ацетонитриле.¹⁴⁰



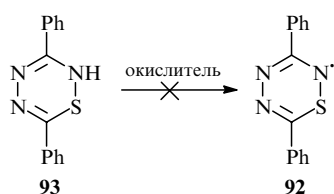
$X = \text{S (a), Se (b)}$.

Радикал **89a** образует π -димеры **91a**, межмолекулярное расстояние $\text{S} \cdots \text{S}$ (2.66 Å) в которых значительно короче, чем расстояние $\text{S} \cdots \text{S}$ в других тиатриазинильных радикалах. Это частично находит отражение в распределении спиновой плотности в радикале **89a**: существенная ее часть находится на атомах серы. Таким образом, димерную структуру **91a** можно представить как промежуточную между π -димером и $\text{S} - \text{S}$ -димером, связанным σ -связью.



Селеновый аналог радикала **89a** — соединение **89b** — синтезируют так же, как и серосодержащее производное.¹⁴¹ Он кристаллизуется в виде димера **91b** со связью $\text{Se} - \text{Se}$; расстояние $\text{Se} \cdots \text{Se}$ (2.792 Å) короче, чем в аналогичных димерах (3.12–3.18 Å), и длиннее типичной связи $\text{Se} - \text{Se}$ (2.335 Å). Таким образом, замена атома серы в 1,2,4,6-тиатриазиниле **89a** на атом селена не вносит существенных изменений в упаковку молекул в кристалле.

1,2,4,5-Тиа(селена)триазинильные радикалы в литературе не описаны. Все попытки синтеза их дифенильного производного **92** окислением 3,6-дифенил-1,2,4,5-тиатриазина (**93**) диоксидом свинца, перхлоратом тиантрения или иодом не привели к успеху, хотя, по данным квантово-химических

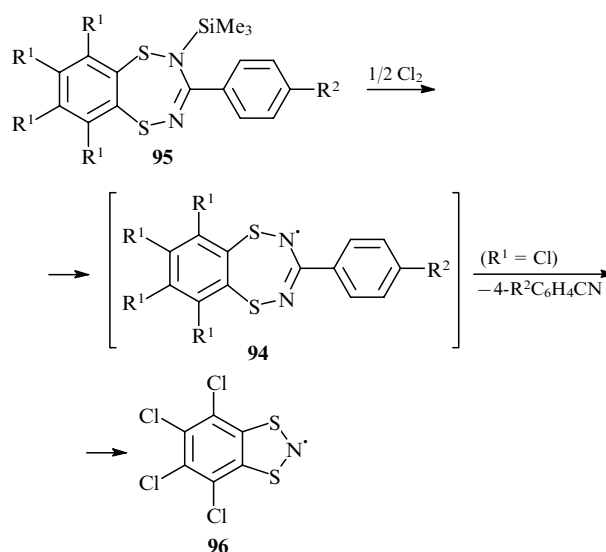


расчетов, этот радикал должен быть одним из наиболее стабильных тиатриазинильных радикалов.¹⁴²

3. Радикалы на основе семичленных гетероциклов

а. Дитиадиазепинильные радикалы

Семичленные тиазепинильные радикалы мало изучены, хотя расчеты методами DFT показали, что они должны обладать низкими энергиями диспропорционирования и димеризации. Ни одного стабильного представителя до сих пор не описано. Были сделаны попытки выделить ряд дитиадиазепинильных радикалов **94** окислением триметилсилильных производных бензодитиадиазепинов **95** хлором.¹⁴³ Однако эти радикалы оказались термически нестабильными; так, при $R^1 = \text{Cl}$ в ходе реакции происходило отщепление от них молекулы ароматического нитрила с образованием 1,3,2-тиадиазольного радикала **96**.



$R^1 = \text{H, Cl}; R^2 = \text{H, Me}$.

IV. Заключение

Ключевой проблемой для гетероциклических радикалов, как и для всех других радикалов, является их стабильность. Рассматривая структурные и электронные особенности соединений, представленных в настоящем обзоре, можно выделить два основных фактора, которые увеличивают стабильность гетероциклических радикалов.

Введение объемных заместителей, которые затрудняют взаимодействие радикалов с другими молекулами (включая кислород), является, вероятно, одним из наиболее очевидных методов увеличения кинетической стабильности радикальных частиц и остается одним из наиболее популярных подходов до настоящего времени. Однако для гетероциклических радикалов он применяется не так часто.

Другой стабилизирующий фактор — делокализация спиновой плотности. Это эффективный путь снижения как полной энергии молекулы, так и ее реакционной способности, поскольку распределение спиновой плотности неспаренного электрона по большему числу атомов уменьшает ее величину на каждом атоме, что, в свою очередь, коррелирует с понижением реакционной способности. Поэтому стабильность рассматриваемых в данном обзоре гетероциклических радикалов существенно выше, чем нециклических молекул.

Однако не следует слишком упрощать ситуацию, полагая, что чем сильнее делокализация, тем лучше; необходимо учитывать различную реакционную способность разных атомов.

В последние 20–30 лет химия стабильных гетероциклических радикалов развивается очень бурно. Хотя открытие практически каждого нового класса стабильных гетероциклических радикалов было случайным, оно часто приводило к фундаментальным исследованиям в плане применения этих радикалов в технике. В настоящее время при выборе структуры для синтеза конечной целью, как правило, является изучение таких свойств, как электрическая проводимость (в том числе сверхпроводимость) и(или) магнетизм. Нам представляется, что в будущем будет выработана более рациональная точка зрения на стабильные гетероциклические радикалы как на практически важные, а не экзотические структуры. Многообразие полученных гетероциклических радикалов производит сильное впечатление, и автор полагает, что практически каждому химику-синтетику, работающему в области гетероциклических соединений, найдется место и в радикальной химии.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08-03-00003-а). Автор благодарен доктору химических наук А.В.Зибареву (НИОХ СО РАН) за неоценимую помощь, советы и замечания, сделанные в ходе написания данного обзора.

Литература

1. A.Rajca. *Chem. Rev.*, **94**, 871 (1994)
2. J.M.Rawson, A.Alberola, A.Whalley. *J. Mater. Chem.*, **16**, 2560 (2006)
3. M.Mito, T.Kawae, K.Takeda, S.Takagi, Y.Matsushita, H.Deguchi, J.M.Rawson, F.Palacio. *Polyhedron*, **20**, 1509 (2001)
4. C.M.Robertson, D.J.T.Myles, A.A.Leitch, R.W.Reed, B.M.Dooley, N.L.Frank, P.A.Dube, L.K.Thompson, R.T.Oakley. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12688 (2007)
5. A.A.Leitch, J.L.Brusso, K.Cvrkalj, R.W.Reed, C.M.Robertson, P.A.Dube, R.T.Oakley. *Chem. Commun.*, 3368 (2007)
6. A.A.Leitch, X.Yu, C.M.Robertson, R.A.Secco, J.S.Tse, R.T.Oakley. *Inorg. Chem.*, **48**, 9874 (2009)
7. Y.Shuku, R.Suizu, K.Awaga, O.Sato. *Cryst. Eng. Commun.*, **11**, 2065 (2009)
8. K.Awaga, T.Tanaka, T.Shirai, Y.Umezono, W.Fujita. *C. R. Chimie*, **10**, 52 (2007)
9. W.Fujita, K.Awaga. *Synth. Met.*, **137**, 1263 (2003)
10. K.Lekin, S.M.Winter, L.E.Downie, X.Bao, J.S.Tse, S.Desgreniers, R.A.Secco, P.A.Dube, R.T.Oakley. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 16212 (2010)
11. C.S.Clarke, J.Jornet-Somoza, F.Mota, J.J.Novoa, M.Deumal. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17817 (2010)
12. K.E.Preuss. *Dalton Trans.*, 2357 (2007)
13. P.P.Power. *Chem. Rev.*, **103**, 789 (2003)
14. R.G.Hicks. *Org. Biomol. Chem.*, **5**, 1321 (2007)
15. D.Griller, K.U.Ingold. *Acc. Chem. Res.*, **9**, 13 (1976)
16. T.Nishinaga, K.Komatsu. *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 561 (2005)
17. Е.В.Третьяков, В.И.Овчаренко. *Успехи химии*, **78**, 1051 (2009) [*Russ. Chem. Rev.*, **78**, 971 (2009)]
18. *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*. (Ed. R.G.Hicks). Wiley, Chichester, 2010
19. F.Breher. *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 1007 (2007)
20. G.Saito, Y.Yoshida. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1 (2007)
21. P.Batail. *Chem. Rev.*, **104**, 4887 (2004)
22. N.A.Semenov, N.A.Pushkarevsky, A.V.Lonchakov, A.S.Bogomyakov, E.A.Pritchina, E.A.Suturina, N.P.Gritsan, S.N.Konchenko, R.Mews, V.I.Ovcharenko, A.V.Zibarev. *Inorg. Chem.*, **49**, 7558 (2010)
23. S.Zheng, J.Lan, S.I.Khan, Y.Rubin. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5786 (2003)
24. S.Zheng, J.D.Thompson, A.Tontcheva, S.I.Khan, Y.Rubin. *Org. Lett.*, **7**, 1861 (2005)
25. L.Beer, S.K.Mandal, R.W.Reed, R.T.Oakley, F.S.Tham, B.Donnadieu, R.C.Haddon. *Cryst. Growth Des.*, **7**, 802 (2007)
26. L.Beer, R.W.Reed, C.M.Robertson, R.T.Oakley, F.S.Tham, R.C.Haddon. *Org. Lett.*, **10**, 3121 (2008)
27. F.A.Neugebauer, H.Fischer, C.Krieger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 491 (1989)
28. F.A.Neugebauer, H.Fischer. *Tetrahedron*, **51**, 12883 (1995)
29. L.Beer, A.W.Cordes, R.C.Haddon, M.E.Itkis, R.T.Oakley, R.W.Reed, C.M.Robertson. *Chem. Commun.*, 1872 (2002)
30. T.M.Barclay, L.Beer, A.W.Cordes, R.T.Oakley, K.E.Preuss, N.J.Taylor, R.W.Reed. *Chem. Commun.*, 531 (1999)
31. R.T.Oakley, R.W.Reed, C.M.Robertson, J.F.Richardson. *Inorg. Chem.*, **44**, 1837 (2005)
32. T.M.Barclay, A.W.Cordes, R.C.Haddon, M.E.Itkis, R.T.Oakley, R.W.Reed, H.Zhang. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 969 (1999)
33. L.Beer, J.L.Brusso, A.W.Cordes, R.C.Haddon, M.E.Itkis, K.Kirschbaum, D.S.MacGregor, R.T.Oakley, A.A.Pinkerton, R.W.Reed. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9498 (2002)
34. L.Beer, J.L.Brusso, A.W.Cordes, E.Godde, R.C.Haddon, M.E.Itkis, R.T.Oakley, R.W.Reed. *Chem. Commun.*, 2562 (2002)
35. L.Beer, J.F.Britten, J.L.Brusso, A.W.Cordes, R.C.Haddon, M.E.Itkis, D.S.MacGregor, R.T.Oakley, R.W.Reed, C.M.Robertson. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14394 (2003)
36. L.Beer, J.F.Britten, O.P.Clements, R.C.Haddon, M.E.Itkis, K.M.Matkovich, R.T.Oakley, R.W.Reed. *Chem. Mater.*, **16**, 1564 (2004)
37. A.A.Leitch, C.E.McKenzie, R.T.Oakley, R.W.Reed, J.F.Richardson, L.D.Sawyer. *Chem. Commun.*, 1088 (2006)
38. A.A.Leitch, R.W.Reed, C.M.Robertson, J.F.Britten, X.Yu, R.A.Secco, R.T.Oakley. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7903 (2007)
39. L.Beer, J.L.Brusso, R.C.Haddon, M.E.Itkis, H.Kleinke, A.A.Leitch, R.T.Oakley, R.W.Reed, J.F.Richardson, R.A.Secco, X.Yu. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 18159 (2005)
40. J.S.Tse, A.A.Leitch, X.Yu, X.Bao, S.Zhang, Q.Liu, C.Jin, R.A.Secco, S.Desgreniers, Y.Ohishi, R.T.Oakley. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 4876 (2010)
41. J.L.Brusso, K.Cvrkalj, A.A.Leitch, R.T.Oakley, R.W.Reed, C.M.Robertson. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15080 (2006)
42. C.M.Robertson, A.A.Leitch, K.Cvrkalj, R.W.Reed, D.J.T.Myles, P.A.Dube, R.T.Oakley. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8414 (2008)
43. A.A.Leitch, X.Yu, S.M.Winter, R.A.Secco, P.A.Dube, R.T.Oakley. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7112 (2009)
44. C.P.Constantinides, P.A.Koutentis, J.Schatz. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16232 (2004)
45. L.Beer, R.T.Oakley, J.R.Mingie, K.E.Preuss, N.J.Taylor, A.W.Cordes. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7602 (2000)
46. T.M.Barclay, A.W.Cordes, J.D.Goddard, R.C.Mawhinney, R.T.Oakley, K.E.Preuss, R.W.Reed. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12136 (1997)
47. T.M.Barclay, A.W.Cordes, R.T.Oakley, K.E.Preuss, R.W.Reed. *Chem. Commun.*, 1039 (1998)
48. A.Yu.Makarov, S.N.Kim, N.P.Gritsan, I.Yu.Bagryanskaya, Yu.V.Gatilov, A.V.Zibarev. *Mendeleev Commun.*, 14 (2005)
49. N.P.Gritsan, S.N.Kim, A.Yu.Makarov, E.N.Chesnokov, A.V.Zibarev. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **5**, 95 (2006)
50. G.Wolmershäuser, G.Kraft. *Chem. Ber.*, **123**, 881 (1990)

51. S.Brownridge, H.Du, S.A.Fairhurst, R.C.Haddon, H.Oberhammer, S.Parsons, J.Passmore, M.J.Schriver, L.H.Sutcliffe, N.P.C.Westwood. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3365 (2000)
52. E.G.Awere, N.Burford, R.C.Haddon, S.Parsons, J.Passmore, J.V.Waszczyk, P.S.White. *Inorg. Chem.*, **29**, 4821 (1990)
53. J.L.Brusso, O.P.Clements, R.C.Haddon, M.E.Itkis, A.A.Leitch, R.T.Oakley, R.W.Reed, J.F.Richardson. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8256 (2004)
54. T.M.Barclay, A.W.Cordes, N.A.George, R.C.Haddon, R.T.Oakley, T.T.M.Palstra, G.W.Patenaude, R.W.Reed, J.F.Richardson, H.Zhang. *Chem. Commun.*, 873 (1997)
55. T.M.Barclay, A.W.Cordes, N.A.George, R.C.Haddon, M.E.Itkis, M.S.Mashuta, R.T.Oakley, G.W.Patenaude, R.W.Reed, J.F.Richardson, H.Zhang. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 352 (1998)
56. A.Alberola, R.J.Collis, R.J.Less, J.M.Rawson. *J. Organomet. Chem.*, **692**, 2743 (2007)
57. A.Alberola, J.Burley, R.J.Collis, R.J.Less, J.M.Rawson. *J. Organomet. Chem.*, **692**, 2750 (2007)
58. A.Alberola, R.J.Collis, S.M.Humphrey, R.J.Less, J.M.Rawson. *Inorg. Chem.*, **45**, 1903 (2006)
59. A.Alberola, D.Eisler, R.J.Less, E.Navarro-Moratalla, J.M.Rawson. *Chem. Commun.*, 6114 (2010)
60. T.M.Barclay, A.W.Cordes, R.H.de Laat, J.D.Goddard, R.C.Haddon, D.Y.Jeter, R.C.Mawhinney, R.T.Oakley, T.T.M.Palstra, G.W.Patenaude, R.W.Reed, N.P.C.Westwood. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2633 (1997)
61. G.Wolmershäuser, R.Johann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 920 (1989)
62. W.Fujita, K.Awaga. *Science*, **286**, 261 (1999)
63. G.D.McManus, J.M.Rawson, N.Feeder, J.van Duijn, E.J.L.McInnes, J.J.Novoa, R.Burriel, F.Palacio, P.Oliete. *J. Mater. Chem.*, **11**, 1992 (2001)
64. G.Heckmann, R.Johann, G.Kraft, G.Wolmershäuser. *Synth. Met.*, **43**, 3287 (1991)
65. J.L.Brusso, O.P.Clements, R.C.Haddon, M.E.Itkis, A.A.Leitch, R.T.Oakley, R.W.Reed, J.F.Richardson. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14692 (2004)
66. Y.-L.Chung, S.A.Fairhurst, D.G.Gillies, G.Kraft, A.M.L.Krebbler, K.F.Preston, L.H.Sutcliffe, G.Wolmershäuser. *Magn. Res. Chem.*, **30**, 774 (1992)
67. G.Wolmershäuser, M.Schnauber, T.Wilhelm. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **120**, 323 (1985)
68. A.Alberola, G.D.McManus, J.M.Rawson. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **179**, 979 (2004)
69. A.Alberola, O.P.Clements, R.J.Collis, L.Cubitt, C.M.Grant, R.J.Less, R.T.Oakley, J.M.Rawson, R.W.Reed, C.M.Robertson. *Cryst. Growth Des.*, **8**, 155 (2008)
70. F.A.Neugebauer. *Tetrahedron*, **26**, 4843 (1970)
71. F.A.Neugebauer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 520 (1969)
72. Y.Deguchi, Y.Kawamura, Y.Takagu, S.Kako. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3639 (1978)
73. D.Jerchel, H.Fischer. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **590**, 216 (1954)
74. A.Vegas, A.Pérez-Salazar, A.J.Banister, R.G.Hey. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1812 (1980)
75. A.W.Cordes, R.C.Haddon, R.G.Hicks, R.T.Oakley, T.T.M.Palstra. *Inorg. Chem.*, **31**, 1802 (1992)
76. A.W.Cordes, C.D.Bryan, W.M.Davis, R.H.de Laat, S.H.Glarum, J.D.Goddard, R.C.Haddon, R.G.Hicks, D.K.Kennepohl, R.T.Oakley, S.R.Scott, N.P.C.Westwood. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7232 (1993)
77. A.W.Cordes, R.C.Haddon, R.G.Hicks, D.K.Kennepohl, R.T.Oakley, T.T.M.Palstra, L.F.Schneemeyer, S.R.Scott, J.V.Waszczyk. *Chem. Mater.*, **5**, 820 (1993)
78. A.W.Cordes, R.C.Haddon, R.G.Hicks, D.K.Kennepohl, R.T.Oakley, L.F.Schneemeyer, J.V.Waszczyk. *Inorg. Chem.*, **32**, 1554 (1993)
79. C.D.Bryan, A.W.Cordes, R.C.Haddon, R.G.Hicks, R.T.Oakley, T.M.Palstra, A.J.Perel. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1447 (1994)
80. R.A.Beekman, R.T.Boéré, K.H.Moock, M.Parvez. *Can. J. Chem.*, **76**, 85 (1998)
81. G.Antorrena, S.Brownridge, T.S.Cameron, F.Palacio, S.Parsons, J.Passmore, L.K.Thompson, F.Zaralida. *Can. J. Chem.*, **80**, 1568 (2002)
82. C.S.Clark, D.A.Haynes, J.M.Rawson, A.D.Bond. *Chem. Commun.*, 2774 (2003)
83. H.-U.Höfs, J.W.Bats, R.Gleiter, G.Hartmann, R.Mews, M.Eckert-Maksić, H.Oberhammer, G.M.Sheldrick. *Chem. Ber.*, **118**, 3781 (1985)
84. A.J.Banister, M.I.Hansford, Z.V.Hauptman, S.T.Wait, W.Clegg. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1705 (1989)
85. A.W.Cordes, J.D.Goddard, R.T.Oakley, N.P.C.Westwood. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6147 (1989)
86. C.Knapp, E.Lork, K.Gupta, R.Mews. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, 1640 (2005)
87. T.M.Barclay, A.W.Cordes, N.A.George, R.C.Haddon, M.E.Itkis, R.T.Oakley. *Chem. Commun.*, 2269 (1999)
88. A.J.Banister, N.Bricklebank, W.Clegg, M.R.J.Elsegood, C.I.Gregory, I.Lavender, J.M.Rawson, B.K.Tanner. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 679 (1995)
89. A.J.Banister, N.Bricklebank, I.Lavender, J.M.Rawson, C.I.Gregory, B.K.Tanner, W.Clegg, M.R.J.Elsegood, F.Palacio. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 2533 (1996)
90. C.D.Bryan, A.W.Cordes, J.D.Goddard, R.C.Haddon, R.G.Hicks, C.D.MacKinnon, R.C.Mawhinney, R.T.Oakley, T.T.M.Palstra, A.S.Perel. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 330 (1996)
91. G.Antorrena, J.E.Davies, M.Hartley, F.Palacio, J.M.Rawson, J.N.B.Smith, A.Steiner. *Chem. Commun.*, 1393 (1999)
92. A.Alberola, C.S.Clark, D.A.Haynes, S.I.Pascu, J.M.Rawson. *Chem. Commun.*, 4726 (2005)
93. W.-K.Wong, C.Sun, W.-Y.Wong, D.W.J.Kwong, W.-T.Wong. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1045 (2000)
94. M.Jennings, K.E.Preuss, J.Wu. *Chem. Commun.*, 341 (2006)
95. K.V.Shuvaev, A.Decken, F.Grein, T.S.M.Abedin, L.K.Thompson, J.Passmore. *Dalton Trans.*, 4029 (2008)
96. Y.Morita, T.Aoki, K.Fukui, S.Nakazawa, K.Tamaki, S.Suzuki, A.Fuyuhito, K.Yamamoto, K.Sato, D.Shioimi, A.Naito, T.Takui, K.Nakasui. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1793 (2002)
97. S.Suzuki, Y.Morita, K.Fukui, K.Sato, D.Shioimi, T.Takui, K.Nakasui. *Inorg. Chem.*, **44**, 8197 (2005)
98. T.Barth, B.Kanellakopulos, C.Krieger, F.A.Neugebauer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1626 (1993)
99. G.Peraus, F.A.Neugebauer. *J. Chem. Res., Synop.*, 124 (1994)
100. C.Krieger, G.Peraus, F.A.Neugebauer. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 1420 (1995)
101. M.R.Gleiter, R.K.Kremer, C.Krieger, F.A.Neugebauer. *Liebigs Ann. Chem.*, 1867 (1996)
102. M.R.Gleiter, B.Kanellakopulos, C.Krieger, F.A.Neugebauer. *Liebigs Ann. Chem.*, 473 (1997)
103. G.E.Jeromin. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 1863 (2001)
104. Г.А.Абакумов, Н.О.Дружков, Ю.А.Курский, Л.Г.Абакумова, А.С.Шавырин, Г.К.Фукин, А.И.Поддальский, В.К.Черкасов, Л.С.Охлопова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2491 (2005)
105. T.J.Kemp, P.Moore, G.R.Quick. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 291 (1980)
106. N.C.Fawcett, D.Creed, R.L.Thompson, D.W.Presser. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 719 (1985)
107. M.Zander, W.H.Franke. *Tetrahedron Lett.*, **11**, 5171 (1970)
108. J.Brandt, G.Fauth, W.H.Franke, M.Zander. *Chem. Ber.*, **104**, 519 (1971)
109. J.Brandt, G.Fauth, W.H.Franke, M.Zander. *Chem. Ber.*, **106**, 1711 (1973)
110. C.Bodea, I.Silberg. *Nature (London)*, **198**, 883 (1963)
111. Пат. 68246 Румыния (1979); *Chem. Abstr.*, **92**, 181216 (1980)

112. H.M.Blatter, H.Lukaszewski. *Tetrahedron Lett.*, **9**, 2701 (1968)
113. А.Т.Губайдуллин, Б.И.Бузыкин, И.А.Литвинов, Н.Г.Газетдинова. *Журн. общ. химии*, **74**, 1015 (2004)
114. C.Krieger, F.A.Neugebauer. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, 3124 (1996)
115. М.К.Кадилов, Б.И.Бузыкин, Н.Г.Газетдинова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1650 (2002)
116. K.Mukai, K.Inoue, N.Achiwa, J.B.Jamali, C.Krieger, F.A.Neugebauer. *Chem. Phys. Lett.*, **224**, 569 (1994)
117. P.A.Koutentis, D.Lo Re. *Synthesis*, 2075 (2010)
118. K.Hutchison, G.Srdanov, R.Hicks, H.Yu, F.Wudl, T.Strassner, M.Nendel, K.N.Houk. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2989 (1998)
119. P.Langer, A.Bodtke, N.N.R.Saleh, H.Görls, P.R.Schreiner. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 5255 (2005)
120. T.Chivers, B.McGarvey, M.Parvez, I.Vargas-Baca, T.Ziegler. *Inorg. Chem.*, **35**, 3839 (1996)
121. J.Zienkiewicz, P.Kaszynski, V.G.Young Jr. *J. Org. Chem.*, **69**, 7525 (2004)
122. L.Beer, R.C.Haddon, M.E.Itkis, A.A.Leitch, R.T.Oakley, R.W.Reed, J.F.Richardson, D.G.Van der Veer. *Chem. Commun.*, 1218 (2005)
123. M.Mito, K.Takeda, K.Mukai, N.Azuma, M.R.Gleiter, C.Krieger, F.A.Neugebauer. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9517 (1997)
124. K.Mukai, M.Matsubara, H.Hisatou, Y.Hosokoshi, K.Inoue, N.Azuma. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8632 (2002)
125. E.C.Paré, D.J.R.Brook, A.Brieger, M.Badik, M.Schinke. *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 4258 (2005)
126. J.B.Gilroy, B.D.Koivisto, R.McDonald, M.J.Ferguson, R.G.Hicks. *J. Mater. Chem.*, **16**, 2618 (2006)
127. S.V.Rosokha, J.Zhang, J.Lu, J.K.Kochi. *J. Phys. Org. Chem.*, **23**, 395 (2010)
128. J.B.Gilroy, S.D.J.McKinnon, B.D.Koivisto, R.G.Hicks. *Org. Lett.*, **9**, 4837 (2007)
129. P.R.Serwinski, B.Esat, P.M.Lahti, Y.Liao, R.Walton, J.Lan. *J. Org. Chem.*, **69**, 5247 (2004)
130. F.A.Neugebauer, H.Fischer, R.Siegel. *Chem. Ber.*, **121**, 815 (1988)
131. V.Chemistruck, D.Chambers, D.J.R.Brook. *J. Org. Chem.*, **74**, 1850 (2009)
132. M.Chahma, K.Macnamara, A.van der Est, A.Alberola, V.Polo, M.Pilkington. *New J. Chem.*, **31**, 1973 (2007)
133. D.J.R.Brook, G.T.Yee. *J. Org. Chem.*, **71**, 4889 (2006)
134. R.G.Hicks, B.D.Koivisto, M.T.Lemaire. *Org. Lett.*, **6**, 1887 (2004)
135. Y.Teki, M.Kimura, S.Narimatsu, K.Ohara, K.Mukai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 95 (2004)
136. R.M.Fico Jr., M.F.Hay, S.Reese, S.Hammond, E.Lambert, M.A.Fox. *J. Org. Chem.*, **64**, 9386 (1999)
137. D.J.R.Brook, C.J.Richardson, B.C.Haller, M.Hundley, G.T.Yee. *Chem. Commun.*, 6590 (2010)
138. R.Milcent, G.Barbier, S.Capelle, J.-P.Catteau. *J. Heterocycl. Chem.*, **31**, 319 (1994)
139. F.A.Neugebauer, H.Fischer, C.Krieger. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 535 (1993)
140. P.J.Hayes, R.T.Oakley, A.W.Cordes, W.T.Pennington. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1346 (1985)
141. R.T.Oakley, R.W.Reed, A.W.Cordes, S.L.Craig, J.B.Graham. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7745 (1987)
142. J.M.Farrar, M.K.Patel, P.Kaszynski, V.G.Young Jr. *J. Org. Chem.*, **65**, 931 (2000)
143. V.Chandrasekhar, T.Chivers, M.Parvez, I.Vargas-Baca, T.Ziegler. *Inorg. Chem.*, **36**, 4772 (1997)

STABLE HETEROCYCLIC RADICALS

O.A.Rakitin

*N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135–5328*

Data on the synthesis and structural properties of stable heterocyclic radicals with spin density on the carbon and nitrogen atoms are generalized and described systematically. The compounds isolated in a pure state and characterized by X-ray diffraction analysis over the last 15 years are considered.

Bibliography — 143 references.

Received 26th October 2010