

THE ROLE OF INORGANIC ION-RADICALS IN ORGANIC AND INORGANIC REACTIONS

N. T. BERBEROVA

The simple inorganic ion-radicals: oxygen, hydrogen sulphide, phosphorus trichloride are considered. Their origin depends on one electron transfer. Chemical properties of inorganic ion-radicals are discussed with the usage of some examples.

Рассмотрены простейшие неорганические ион-радикалы кислорода, сероводорода, треххлористого фосфора. Их возникновение связано с процессом одноэлектронного переноса. На конкретных примерах обсуждаются свойства неорганических ион-радикалов.

РОЛЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОН-РАДИКАЛОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Н. Т. БЕРБЕРОВА

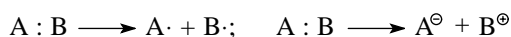
Астраханский государственный технический университет

НЕСКОЛЬКО СЛОВ О ТЕРМИНОЛОГИИ

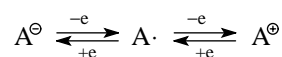
Являясь одной из самых динамичных наук, химия постоянно требует пересмотра своих канонов, отправных точек. Многие понятия, химические термины, определения постоянно эволюционируют, в связи с чем требуют в каждый момент времени дополнительных уточнений. Так, например, все труднее дать исчерпывающее определение понятию “химическая реакция”, поскольку многие реакции протекают без формального разрыва старых или образования новых связей. К таким реакциям относится образование ион-радикалов. Сегодня также совершенно очевидно, что представления о валентности, степени окисления и т.п. нельзя давать без важных оговорок, нельзя внушать учащимся мысль об их незыблемости.

По всей вероятности, трудности такого рода легче преодолеть, если в школьном курсе химии шире дать понятия “радикал” и “ион-радикал”. Без этих терминов современная химия уже немислима. Делать это надо не только мимоходом в органической химии, рассматривая крекинг алканов и реакцию металепсии Дюма, но непременно в разделе “неорганическая химия”.

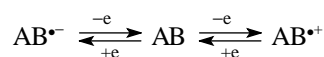
В школьном курсе химии образование свободных радикалов объясняется гомолитическим разрывом связей (гомолизом) в молекуле, а ионов – гетеролитическим разрывом связей (гетеролизом):



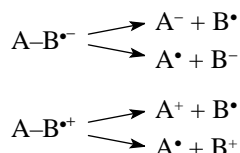
Свободный радикал содержит неспаренный электрон, в целом же частица (или интермедиат) электронейтральна. Ионы в отличие от радикалов заряженные частицы, несущие положительный или отрицательный заряд. Если ион присоединяет один электрон (катион) или отдает (анион), то образуются радикалы:



Если же нейтральная молекула присоединяет или отдает один электрон, то происходит образование ион-радикалов:



Из самого термина понятно, что ион-радикалы — это соединения, несущие одновременно и заряд и неспаренный электрон. Ну и поскольку ионы бывают двух видов: катионы и анионы, то и ион-радикалы могут быть тоже двух видов: катион-радикалы и анион-радикалы. Распад (или фрагментация) ион-радикала приводит к одновременному образованию иона и радикала. Этот процесс можно назвать гомо-гетеролизом или гетерогомолизом связи:

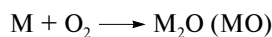


Ион-радикальные процессы чрезвычайно распространены в химии. Познакомимся с ними поближе и рассмотрим ион-радикалы самых простых соединений.

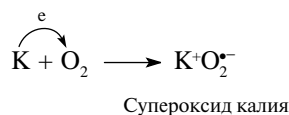
СУПЕРОКСИД АНИОН-РАДИКАЛ

Начнем с элемента, без которого жизнь на Земле невозможна, — с кислорода. С тех давних пор, когда стала очевидной двухатомность молекулы кислорода (O_2), существовали две на первый взгляд взаимоисключающие друг друга точки зрения на механизм первичного акта реакции окисляющегося вещества с молекулярным кислородом. Простой вопрос возник, казалось бы, сам собой: происходит ли сначала разрыв молекулы O_2 на два атома O или молекула O_2 реагирует как таковая, а разрыв кислород-кислородной связи осуществляется уже в каких-то первоначально образующихся соединениях? Обе эти теории, развиваясь и совершенствуясь, живы до сих пор.

В школьных учебниках этот вопрос вообще опускают. Принято учитывать кислород в качестве стехиометрического реагента либо, описывая процесс окисления, брать символ кислорода в квадратные скобки над стрелкой $[\text{O}]$, что уже вовсе делает уравнение предположительным. Символом $[\text{O}]$ принято обозначать действие окислителя в общем виде:

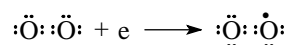


Реально же при сгорании щелочных металлов (а рубидий и цезий, как известно, воспламеняются на воздухе) образуются не оксиды, а супероксиды этих металлов. Металл в этих реакциях выступает в роли донора одного электрона, а молекула кислорода — в роли акцептора.

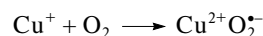


Молекулярный кислород обладает большим сродством к электрону ($E_a = 1,4670$ эВ) и легко присоединяет один электрон, превращаясь тем самым в

супероксидный анион-радикал $\text{O}_2^{\bullet-}$, называемый часто супероксид-ионом:



Первый такой неорганический супероксид металла был получен и описан еще в 1811 году Л.Ж. Тенаром и Ж.Л. Гей-Люссаком. Это был супероксид калия KO_2 — кристаллическое вещество ярко-оранжевого цвета. Супероксид калия имеет кристаллическую решетку, построенную по типу хлористого калия, в которой чередуются катионы калия K^+ и супероксид-ионы $\text{O}_2^{\bullet-}$. Межъядерное расстояние в молекулах кислорода равно $1,209 \text{ \AA}$, а в супероксид атом-радикале — $1,29 \text{ \AA}$. Следует отметить, что не только щелочные и щелочноземельные металлы образуют супероксиды, сейчас в этом “замешаны” очень многие металлы и особенно жизненно важные микроэлементы, такие, как Cu , Fe , Ca :



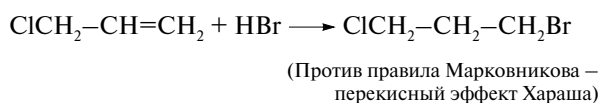
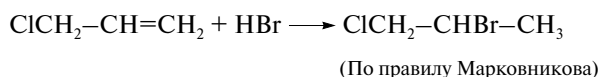
Легкость окисления соединений одновалентной меди объясняют образованием π -комплекса, который затем превращается в нестабильный (в отличие от обычного оксида меди II) супероксид меди II.

В органической химии и вовсе без кислорода не обойтись. Со временем, очевидно, придется заново переписывать многие главы органической химии. Рассмотрим к примеру реакции дегидрирования. Это обширнейший класс превращений, охватывающий такие технически важные процессы, как крекинг и ароматизация углеводородов, необратимый катализ Зелинского (диспропорционирование циклогексена, приводящее к циклогексану и бензолу: $3\text{C}_6\text{H}_{10} \longrightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_6\text{H}_6$), дегидрирование спиртов. В тонком органическом синтезе это образование кратных связей при действии окислителей, получение гетероароматических катионов и карбокатионов, многочисленные реакции гидроталлирования и т.д. В биохимических процессах это важнейшие превращения, связанные с клеточным дыханием и циклом Кребса.

Оказалось, что многие реакции дегидрирования катализируются кислородом. Иными словами, кислород может участвовать в каких-то промежуточных стадиях, не входя в состав конечных продуктов, то есть в суммарное стехиометрическое уравнение. Число таких реакций гораздо больше, чем это кажется сейчас. Действительно, химики привыкли работать на воздухе, полагая, что, если кислород не входит в конечные продукты, значит, он и к реакции не имеет отношения. Тем не менее реакция может вообще не пойти, если в реакционной смеси нет хотя бы следов кислорода.

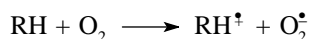
Понятно, что если для протекания реакции нужны небольшие количества кислорода, то в подобных реакциях молекулярный кислород играет роль либо инициатора, либо катализатора химического процесса. Иницирующая роль кислорода общеизвестна:

молекула кислорода вклинивается в органическую молекулу, чаще всего по связи С–Н, образует гидроперекись, которая распадается на свободные радикалы. Примеров тому великое множество. Достаточно вспомнить хотя бы перекисный эффект Хараша, когда присоединение галогеноводородов к несимметричным алкенам идет против правила Марковникова. Урри (ученик Хараша) поленился перегнать перед реакцией с бромистым водородом хлористый аллил и вместо 1-хлор-2-бромпропана получил 1-хлор-3-бромпропан:

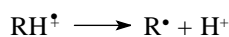


Оказалось, что “обращение” правила Марковникова вызывают радикальные инициаторы. Какова же здесь роль кислорода?

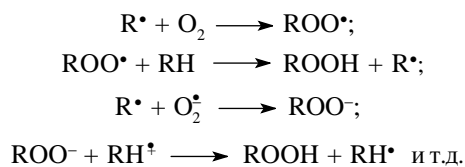
Молекула кислорода, обладая высоким сродством к электрону, стремится захватить его от органической молекулы, при этом образуется ион-радикальная пара: катион-радикал органической молекулы и анион-радикал кислорода:



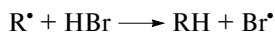
Органические катион-радикалы чаще всего отщепляют (или выбрасывают) протон, образуя свободный радикал:



Свободный радикал, в свою очередь, как активная частица может реагировать с молекулярным кислородом, рекомбинировать с супероксидным анион-радикалом, то есть идут радикальные процессы:



Свободный радикал может отрывать и атом водорода от молекулы бромистого водорода:

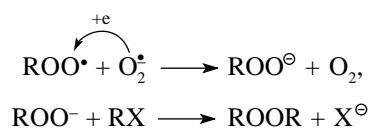


К неопредельному соединению (в нашем случае к хлористому аллилу) присоединяется не ионизированная молекула HBr ($\text{H}^+ + \text{Br}^-$), а свободный радикал, которому чаще всего безразлично куда присоединиться. Образуется смесь продуктов: по правилу и против правила Марковникова, причем против – больше, так как стерически доступнее концевой углеродный атом для атаки радикалом брома. Открыл этот эффект Урри, а смысл понял Хараш, отсюда и название “перекисный эффект Хараша”.

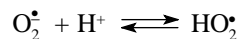
Взаимодействие супероксидного анион-радикала с алкилгалогенидами также приводит к перекисям алкилов:



На первой стадии супероксид анион-радикал вытесняет галогенид-ион как менее активный ион. Это типичная реакция нуклеофильного замещения. Пероксидный радикал также может реагировать с супероксидным анион-радикалом, при этом супероксид анион-радикал отдает один электрон, то есть является восстановителем:



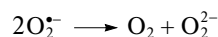
В рассмотренных реакциях кислород проявляет двойственную природу. С одной стороны, ведет себя как анион. Так, в супероксидах щелочных и щелочноземельных металлов он занимает место аниона, как активный анион ведет себя в реакциях нуклеофильного замещения, в окислительно-восстановительных реакциях может, как все анионы, окисляться. И еще одно характерное свойство анионов – реакции протонирования:



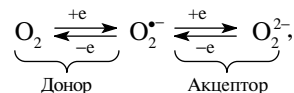
Реакция идет дальше: кислота HO_2^{\cdot} вновь реагирует с $\text{O}_2^{\cdot-}$:



С другой стороны, имея неспаренный электрон, супероксид анион-радикал ведет себя как активная радикальная частица, например в реакциях рекомбинации с другими радикалами. Сюда же можно отнести и реакции диспропорционирования (самоокисления – самовосстановления):



Двойственная природа супероксид-иона связана, кроме того, промежуточным положением в окислительно-восстановительной триаде:

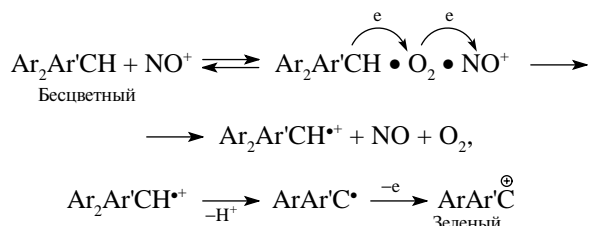


где он проявляет и восстановительные свойства (донор электрона, нуклеофил) и окислительные свойства (акцептор электрона, электрофил).

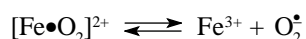
Необходимо отметить, что донорные свойства явно преобладают над акцепторными. В реакциях, где молекулярный кислород играет роль инициатора, практически всегда присутствуют перекиси, да и протекают эти реакции чаще всего по цепному радикальному механизму. Во многих окислительно-восстановительных реакциях требуются лишь следовые количества молекулярного кислорода. Кислород

здесь не входит в стехиометрическое уравнение и является, согласно гипотезе А.Е. Шилова, посредником (М), осуществляющим транспорт электрона от донора к акцептору: Д–М–А (Д – донор, М – молекула O₂, А – акцептор). К такому типу реакций можно отнести большинство реакций дегидрирования, протекающих под действием окислителей.

Так, например, получение красителя малахитового зеленого из гидридной формы даже при наличии очень сильных окислителей (например, катиона нитрозония NO⁺) при отсутствии кислорода (вакуум 10⁻⁶ мм рт.ст.) не идет. При вскрытии ампулы (контакт с воздухом) наблюдается быстрое появление зеленой окраски, характерной для катиона:



В природе все аэробные процессы протекают с участием O₂^{•-}. Аскорбиновая кислота, дигидроникотинамидадениндинуклеотид (НАД·Н) дегидрируются кислородом воздуха. Правда, на воздухе эти реакции идут крайне медленно. Присутствие ионов металлов переменной валентности или их комплексов значительно ускоряет эти реакции. В процессах легочного дыхания гемоглобин (Hb) присоединяет молекулу кислорода. Связывание происходит обратимо, без окисления железа, с образованием стабильного комплекса HbO₂ или [Fe·O₂]²⁺. В оксигемоглобине при определенных условиях может произойти полный перенос электрона:



Появление супероксид-иона, как мы уже знаем, может вызвать массу различных реакций, в том числе возможность образования гидроксильных радикалов, оказывает токсическое действие O₂^{•-} на живой организм. Оказалось, что живые организмы прекрасно защищаются от нежелательного действия O₂^{•-} специальными ферментами, получившими название супероксиддисмутаза. Супероксиддисмутаза известны с 1939 года, а роль их в организме раскрыта лишь в 1969 году Кордом и Фридовичем. Они обнаружили, что известный уже свыше 30 лет медьсодержащий белок – эритрокупреин способен вести каталитическую дисмутацию супероксид-иона:



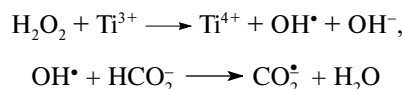
В частности, если бы не было супероксиддисмутаза, то оксигемоглобин окислял бы весь адреналин, управляющий нашим стрессовым состоянием. Супероксиддисмутаза ингибирует этот процесс и регулирует содержание адреналина в крови.

Супероксиддисмутаза известно довольно много. Это могут быть белковые молекулы, содержащие не только медь, но и другие металлы. Супероксиддисмутазные тесты широко используются для изучения химических и биохимических реакций. Если в системе возникает супероксид анион-радикал, то добавка одной из супероксиддисмутаза будет ингибировать (замедлять) реакцию, идущую с участием O₂^{•-}.

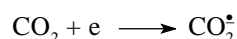
АНИОН-РАДИКАЛ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Во многих химических и биохимических процессах и, главное, в фотосинтезе участвует анион-радикал CO₂^{•-}. Нейтральная молекула диоксида углерода присоединяет электрон значительно труднее, чем молекулярный кислород. Так, потенциал электрохимического восстановления молекулярного кислорода в неводных средах находится в интервале от -0,7 до -0,8 В, тогда как у CO₂ он находится в пределах -2,0 В. Тем не менее существуют различные методы препаративного получения CO₂^{•-}, и химические свойства этого анион-радикала достаточно хорошо изучены.

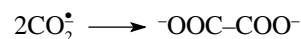
В водной среде CO₂^{•-} получают взаимодействием гидроксильных радикалов с формиат-анионом. Гидроксильные радикалы получают при восстановлении перекиси водорода солями титана (III):



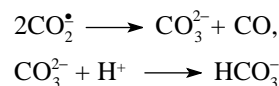
Анион-радикал углекислоты получают при термическом разложении оксалатов трехвалентных марганца и кобальта, а также при одноэлектронном окислении оксалат-аниона. При электрохимическом восстановлении на катодах из различных металлов (Pt, Zn, Ag, Cu...) в неводных (апротонных) средах образуется CO₂^{•-}:



Анион-радикал углекислоты весьма нестабилен и претерпевает ряд быстрых превращений. Как радикальная частица CO₂^{•-} может димеризоваться, образуя оксалат-анионы:

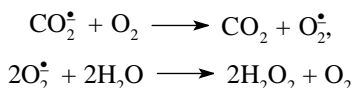


Кроме оксалат-аниона при восстановлении CO₂ до анион-радикала наблюдается образование карбонат-аниона и оксида углерода (II):

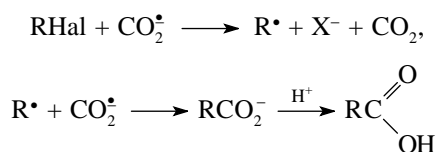


Присоединение одного электрона к нейтральной молекуле CO₂ чрезвычайно ее активизирует и позволяет в таком состоянии вводить во взаимодействие с различными органическими и неорганическими молекулами.

В воздухе кислород и углекислый газ не реагируют друг с другом. Однако если провести термическое разложение оксалата Mn^{3+} в присутствии кислорода, то в растворе фиксируется образование перекиси водорода в результате следующих реакций:

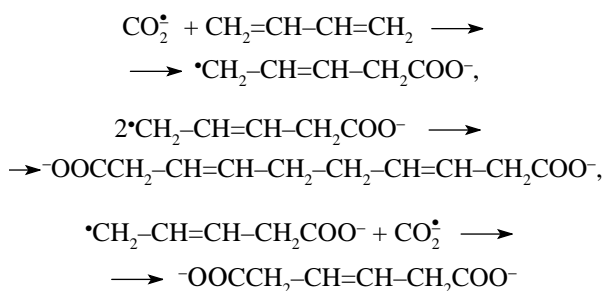


Весьма интересно и полезно взаимодействие анион-радикала углекислоты с алкилгалогенидами, приводящее к образованию карбоновых кислот или соответствующих эфиров:



Полезной эта реакция может быть при утилизации фреонов. В частности, из фреона Ф13Б1 (CF_3Br) таким образом можно получить труднодоступную трифторуксусную кислоту.

Взаимодействие CO_2^{\bullet} с олефинами (этиленом, бутадиеном, изопреном и т.д.) позволяет перевести их в высокорекреационное ион-радикальное состояние:



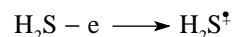
Совершенно очевидно, что восстановление диоксида углерода до анион-радикала представляет собой эффективный способ активации углекислоты. При рассмотрении свойств анион-радикалов кислорода и углекислоты отчетливо прослеживается, как присоединение одного электрона к малой молекуле резко повышает ее реакционную способность, приводит к появлению новых свойств.

Рассмотрим теперь другую разновидность активации малых молекул — окислительную. Катион-радикалы неорганических соединений, образующиеся в результате окисления, изучены в меньшей степени, чем анион-радикалы, и, наверное, поэтому еще более интересны.

КАТИОН-РАДИКАЛ СЕРОВОДОРОДА

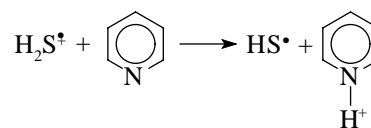
Реакции сероводорода в водных средах давно и основательно изучены. В природных месторождениях сероводород чаще всего содержится в природном газе и газовом конденсате, то есть в углеводоро-

дах. Какими же свойствами обладает сероводород в неводных средах? Сероводород в органических растворителях, например в ацетонитриле (CH_3CN) или дихлорметане (CH_2Cl_2), способен окисляться на аноде с образованием нестабильного катион-радикала. Потенциал окисления H_2S в ацетонитриле на платиновом аноде равен +1,6 В:



Катион-радикал сероводорода можно получить также при действии химических окислителей или под действием γ -облучения в твердом фреоне (77 К), который называют фреоновой матрицей.

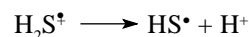
Свойства катион-радикала сероводорода поразительно отличаются от свойств нейтральной молекулы. Как известно, молекулярный сероводород можно назвать кислотой лишь условно: pK_a сероводорода в воде равно 7,04. Со слабыми органическими основаниями, такими, как пиридин, хинолин и акридин, сероводород не реагирует — слишком слаб как кислота. Одноэлектронное окисление сероводорода резко увеличивает его кислотную функцию. Катион-радикал сероводорода в отличие от нейтральной формы реагирует с указанными основаниями, образуя протонированные формы:



Насколько возросла кислотность сероводорода, можно рассчитать с помощью термодинамических циклов, но можно и экспериментально из электрохимических данных, используя для этого уравнение Бордвелла. Это уравнение применимо для оценки кислотно-основного равновесия (Лоури—Бренстеда), которое определяется по величинам окислительно-восстановительных потенциалов. В общем виде уравнение Бордвелла выглядит следующим образом:

$$pK_{RH^{\bullet+}} = pK_{RH} + \frac{(E_R^{\bullet+} - E_{RH}^{\bullet+}) \cdot 23,06}{1,37},$$

где $E_{RH}^{\bullet+}$ и $E_R^{\bullet+}$ — потенциалы окисления RH и его сопряженного основания соответственно. В уравнении депротонирования катион-радикала сероводорода

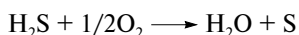
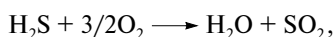


сопряженным основанием является тиольный радикал, который окисляется при 0,21 В. Подставив в формулу экспериментально определенные $E_{RH}^{\bullet+}$ и $E_R^{\bullet+}$, получаем $pK_a \approx -23$. Таким образом,

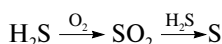
$$\Delta pK = pK_{H_2S} - pK_{H_2S^{\bullet+}} = 7 - (-23) = 30.$$

Катион-радикал сероводорода уже не просто кислота, а сильная кислота — сверхкислота.

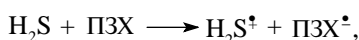
Реакции сероводорода в присутствии одноэлектронных окислителей (соединений, способных присоединять один электрон) можно проводить в более мягких условиях и при более низких температурах. Хорошо известно, что зажженный на воздухе сероводород сгорает голубым пламенем и при этом образуются вода и диоксид серы, а при ограниченном доступе воздуха – вода и сера:



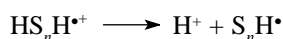
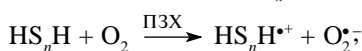
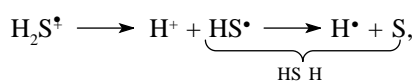
Без горения на воздухе сероводород крайне медленно окисляется по второй реакции. В промышленности окисление сероводорода до серы ведут в печах Клауса на катализаторах и при температуре от 900 до 1100°C:



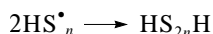
Добавки следовых количеств одноэлектронных окислителей (например, пространственно-затрудненных *орто*-бензохионов – ПЗХ) увеличивают скорость аутоокисления сероводорода при комнатной температуре более чем в 100 раз. Пространственно-затрудненные *орто*-бензохионы играют роль переносчиков электрона (М) от сероводорода к кислороду по уже известной нам схеме Д–М–А:



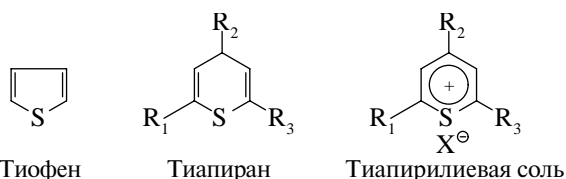
Кроме серы при окислении сероводорода образуются полисульфаны (при рекомбинации атомов серы и тиольных радикалов), которые, в свою очередь, окисляются кислородом воздуха и значительно легче, чем исходный сероводород:



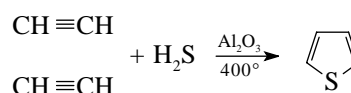
Реакция протекает по цепному механизму, как большинство реакций окисления и горения. Обрыв цепи может происходить при рекомбинации радикалов, например:



Окислительную активацию сероводорода можно использовать в органическом синтезе гетероциклических соединений, например пятичленного ароматического вещества тиофена и шестичленных ароматических гетероциклов: тиапиранов и тиапирилевых солей:



Тиофен обычно выделяют из каменноугольной смолы вместе с бензолом. Синтетическим путем его можно получить по реакции Чичибабина взаимодействием ацетилен с сероводородом при 400–450°C над окисью алюминия:



В условиях генерирования катион-радикала сероводорода (электрохимическим окислением или действием химических окислителей) эту реакцию удается проводить при более низкой температуре.

При синтезе тиапиранов сероводород реагирует с 1,5-дикетонами в присутствии сильных кислот:



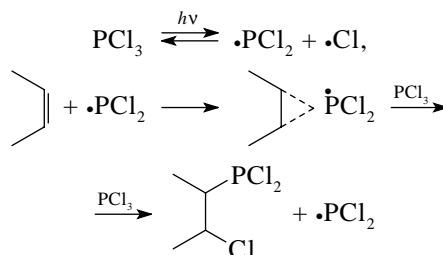
Вместо сильной кислоты можно использовать одноэлектронные окислители: пространственно-затрудненные *о*-бензохионы, льюисовские кислоты (AlCl₃) или электрохимическое окисление. Окислители превращают сероводород в катион-радикал, который сам является сильной кислотой и замыкает цикл через серу.

КАТИОН-РАДИКАЛ ТРЕХХЛОРИСТОГО ФОСФОРА

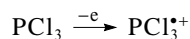
Реакции галогенидов фосфора (III) с кислородом воздуха и олефинами обычно описываются как цепной свободнорадикальный процесс. Подобные реакции инициируются органическими пероксидами, УФ- и γ-облучением. Зарождение цепи начинается с гомолитического разрыва связи P–Cl:



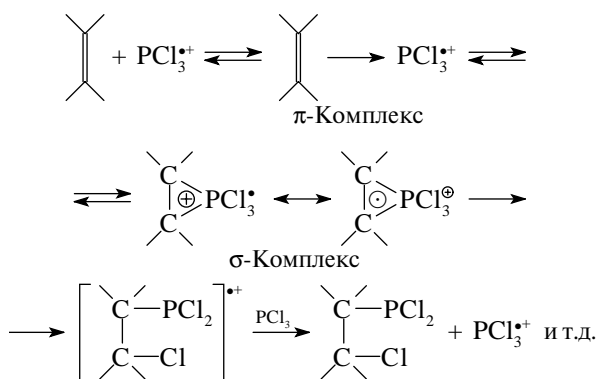
В дальнейшем цепную реакцию ведут образующиеся активные радикалы:



Иницирование реакций, идущих с участием треххлористого фосфора, можно проводить катион-радикалом трихлорида фосфора, который образуется при одноэлектронном окислении нейтральной молекулы:



Катион-радикал $\text{PCl}_3^{+\bullet}$ образуется при электрохимическом окислении в неводных средах на аноде или при действии одноэлектронных окислителей. Время жизни его в растворе очень мало и составляет 0,003 с при 25°C. Катион-радикал трихлорида фосфора по цепному механизму реагирует с олефинами, образуя продукты фосфорилирования олефинов, например α -октена и циклогексена. Механизм реакции фосфорилирования с участием катион-радикала трихлорида можно представить следующим образом:



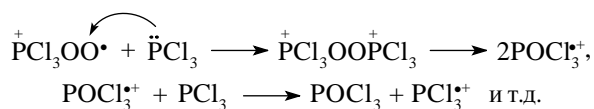
Выход конечных продуктов фосфорилирования повышается в инертной атмосфере (в аргоне или азоте). На воздухе протекает конкурирующая реакция аутоокисления трихлорида фосфора (V) до хлороксида фосфора (V), которое также инициируется катион-радикалом $\text{PCl}_3^{+\bullet}$. Катион-радикал $\text{PCl}_3^{+\bullet}$ обладает свойствами свободных радикалов и ионов.

Как свободный радикал $\text{PCl}_3^{+\bullet}$ присоединяет молекулу кислорода, которая, как известно, является бирадикалом:



Как окислитель образующийся новый катион-радикал окисляет и присоединяет молекулу трихло-

рида фосфора с последующим быстрым гомолизом связи кислород – кислород в дикатионе:



Использование окислительной активации трихлорида фосфора позволяет вести процессы фосфорилирования в более мягких условиях и без присутствия перекисей.

На примере простых неорганических соединений, так называемых малых молекул, отчетливо прослеживается, как присоединение или отдача одного электрона резко усиливают химическую активность этих молекул. В статье рассмотрена лишь малая толика этих удивительных малых молекул. Но основной вывод очевиден: чтобы активизировать молекулу, надо ее “подвосстановить” или “подокислить” – и перед нами появляется новое незнакомое соединение с удивительными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Охлобыстин О.Ю.* Жизнь и смерть химических идей. М.: Наука, 1989. С. 105–113.
2. *Морковник А.С., Охлобыстин О.Ю.* // Успехи химии. 1969. Т. 48, № 11. С. 1968–2006.
3. *Берберова Н.Т., Охлобыстин О.Ю.* // Докл. РАН. 1993. Т. 332, № 4. С. 560–567.
4. *Летичевская Н.Н., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т., Охлобыстин О.Ю.* // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, № 11. С. 1785–1787.
5. *Кошечко В.Г., Походенко В.Д.* // Теорет. и эксперим. химия. 1997. Т. 33, № 5. С. 268–283.

* * *

Надежда Титовна Берберова, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой органической, физической и биологической химии Астраханского государственного технического университета. Область научных интересов – механизм органических реакций, реакции одноэлектронного переноса. Автор около 120 публикаций и нескольких изобретений.