

Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Г. Е. Запков

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ АЗОБЕНЗОЛА

Ключевые слова: дикатион азобензола, распределение зарядов.

Представлена картина распределения электрических зарядов в продуктах присоединения одного и двух протонов к молекуле азобензола в серной и пироксерной кислоте (олеуме). Дикатион ($^{+}phNHNph^{+}$) отличается от образующегося в сернокислых растворах оранжевого монокациона, содержащего фрагмент " $phNH^{+}$ " интенсивным красным цветом. Появление bathochromно смещённой полосы поглощения у дикатиона объясняется в рамках представления Симпсона о делокализации электронного возбуждения между уровнями двух локальных (субмолекулярных) хромофоров, в качестве которых выступают фрагменты " $phNH^{+}$ ". В каждом из фрагментов положительные заряды распределяются на атомах углерода в орто- и пара-позициях фенильных колец, как в катионах бензильного и фениламинильного типов.

Keywords: azobenzene di-cation, charge delocalization.

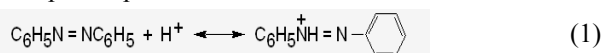
The electric charges location in moieties of Azobenzene being protonated in H_2SO_4 ($phNH^{+}Nph$) and oleum ($^{+}phNHNph^{+}$) is showed. In difference to orange mono-cation which obtained in sulfur acid to possess the sub-unit " $phNH^{+}$ ", the $^{+}phNHNph^{+}$ di-cation is red in color. It is found that the red color can be considered in Simpson's model approach using the idea of delocalized electronic excitation in the molecular sub-units. The chromogen molecular sub-units in mono-cation and di-cation are $phNH^{+}$ -groups which have positive charges allocated in ortho- and para-positions of phenyl rings such as benzyl- and anilino-cation maintain.

Введение

Открытый Митчерлихом в 1834 г. [1, с.316; 2] азобензол (AB, транс-изомер) является базисным хромофором азобензольных красителей, широко применяемых в промышленности в связи с тем, что они в своей совокупности перекрывают цветовой гаммой весь спектр видимого света [1, с. 365; 3; 4]. Соединения на основе АВ важны не только как технологические красители, но и как объекты для изучения взаимосвязи химического строения органических соединений с их цветностью [5-7]. Было установлено, что АВ существует в виде устойчивого транс-изомера и относительно неустойчивого (эндотермического) цис-изомера АВ [2, 7-9].

Сам АВ не относится к технологическим красителям, так как обладает слабой полосой поглощения света при длине волны $\lambda \approx 440$ нм в видимой (VIS) области спектра. Эта VIS-полоса наделяет кристаллы и растворы АВ оранжевым цветом и её в литературе относят к запрещённому по геометрии оптическому $n \rightarrow \pi^{*}$ переходу одного из двух электронов несвязывающей sp^2 -орбитали атома азота на нижнюю незаполненную делокализованную по молекуле π -орбиталь [2, 6, 7, 10].

Наличие свободных электронных пар на атомах азота обеспечивает молекулам АВ свойство основания, реагирующего с ионами водорода в водных растворах кислот:



Реакция (1) приводит к значительному усилению оранжевого цвета растворов [11] вследствие появления полосы поглощения, имеющей максимум при длине волны $\lambda_{\max} \approx 430$ нм [11, 12]). При растворении АВ в олеуме ($H_2SO_4 + 25\% SO_3$ [11, 12]) у раствора появляется ещё одна полоса поглощения света с $\lambda_{\max} = 589$ нм, в результате чего раствор становится

темно-красным [12]. Наблюдаемые процессы были объяснены образованием в отсутствие SO_3 монопротонированной формы азобензола (ABH^{+}), а в присутствии SO_3 – дипротонированной формы $ABNH^{++}$. Обе протонированные формы согласно спектрографическим данным [11, 12] сосуществуют в равновесии, но дипротонированная неустойчива и постепенно исчезает вследствие образования сульфокислоты.

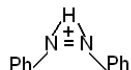
После статьи [12] появлялись публикации с попытками детализировать строение катиона ABH^{+} , чья интенсивная полоса поглощения с $\lambda_{\max} = 420 - 430$ нм соответствует $\pi \rightarrow \pi^{*}$ переходу [6, 7, 13-17] и полностью маскирует слабую полосу $n \rightarrow \pi^{*}$ перехода. Несмотря на прошедшие после работы [12] почти 100 лет многочисленных исследований свойств азосоединений природа данной $\pi \rightarrow \pi^{*}$ полосы катиона ABH^{+} только недавно получила адекватное объяснение [18]. Вопрос о природе VIS-полосы поглощения дикатиона $ABNH^{++}$ в литературе не поднимался [14], вероятно, вследствие безуспешности попыток установить природу VIS-полосы монокациона ABH^{+} . В настоящей статье появление окраски у дикатиона объясняется с учётом результатов работы [18] и представлений Симпсона [19].

Литературные данные о природе окраски монокациона

Известно, что присоединение протона к АВ происходит при участии свободных электронных пар, занимающих атомные sp^2 -орбитали азота. Обычно полагают, что один из атомов азота отдаёт пару sp^2 - электронов на образование ковалентной связи N–H, при этом положительный заряд фиксируется на азоте [14-17] (ур.1). Подобным катионам в рамках электронной теории приписывается строение ковалентных семиполярных связей. В качестве примера обычно приводят катион аммония NH_4^{+} [1, с. 250; 20; 21, с. 63], в котором вносимый с протоном целый положительный заряд локализуется на ядре азота и вызывает равномерную поляризацию тетра-

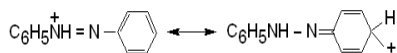
эдрических ковалентных связей катиона. Валентные орбитали атомов азота в АВ имеют другую гибридизацию, и это должно обеспечить иной способ распределения заряда в катионе АВН⁺.

Ранее при моделировании строения АВН⁺ [7, 22, 23] предполагалось, что атом водорода вступает во взаимосвязь с двумя атомами азота, получая по одному электрону от каждой из двух *sp*²-орбиталей обоих азотов, а положительный заряд локализуется преимущественно на двойной связи N=N. Осуществлённые в [7] квантово-химические расчёты показали, что данная структура должна стабилизироваться в форме цис-конфигурации независимо от исходного изомера АВ:



Между тем, в [16, 17] было установлено, что в концентрированных кислотах H₂SO₄ и HClO₄ транс-АВ и цис-АВ изомеры образуют катионы, отличающиеся друг от друга оптическими спектрами поглощения. При этом они имеют неодинаковые показатели кислотности, например, в смесях: этанол (20%)/вода/H₂SO₄ значения *pK*_a = – 2.95 у транс-АВН⁺, –2.25 у цис-АВН⁺ [17]. Следовательно, упомянутая выше треугольная структура, требующая перехода транс-формы в цис-форму неверна [14, 16, 17].

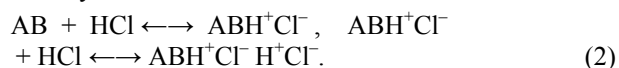
Предлагалась также таутомерная структура с хиноидным кольцом и положительным зарядом в пара-положении хиноидного кольца [24, 25]:



Но хиноидная структура не может быть основным состоянием хромогенного центра, так как в ней атом углерода с положительным зарядом в хиноидном кольце должен изменить *sp*²-гибридизацию валентных электронов на *sp*³-гибридизацию. В соответствии с этим углерод в пара-положении выбывает из ароматического сопряжения, характерного для прочного бензоидного секстета. Одновременно плоская триангулярная структура σ-связей, характерная для ароматического атома С, меняется на тетраэдрическую. Положительный заряд на *sp*³-орбитали углерода создаёт значительную механическую напряжённость в кольце, переводя катион АВН⁺ в эндотермическое (возбуждённое) состояние, подобное возбуждённой хиноидной форме бензильного катиона [26]. Существенно, что при этом должна исчезнуть π-связь в группе N=N, освобождая вращение вокруг оставшейся σ-связи и обеспечивая свободу транс → цис изомеризации, как это происходит в случае фотовозбуждения. Однако, согласно данным [16, 17], термическая транс → цис изомеризация АВН⁺ отсутствует, и это исключает хиноидную форму из представителей основного состояния катиона.

Адекватная структура катиона АВН⁺ была раскрыта в работе [18]. Основанием для этого стало совпадение спектрального местоположения его VIS-полосы с положением VIS-полос бензильного катиона, дифенил- и трифенилпроизводных бензильного катиона, а также VIS-полос фениламинильных

катионов. Было установлено [18], что в реакции АВ с хлористым водородом в плёнках триацетата целлюлозы возникает хромогенная π → π* полоса катиона АВН⁺ с *ν*_{max} = 24 000 см^{–1} (λ = 416 нм), у которой коэффициент экстинкции *ε*_{max} уменьшается в ходе реакции. В начальной фазе реакции он имеет значение *ε*₄₁₆⁺ = 47 900 л/моль см, но при полном гидрохлорировании значительно меньше: *ε*₄₁₆⁺ = 35 000 л/моль см. Сама реакция включает в себя последовательно протекающие стадии образования молекул соли и комплексов этой соли с HCl:



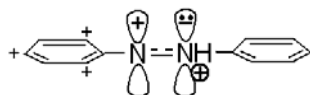
Причина уменьшения коэффициента *ε*_{max} катиона АВН⁺ отражает тот факт, что продукты реакции (2) образуются внутри “клеток-нанопор” жесткой матрицы стеклообразных плёнок ТАЦ и, раздвигая сегменты полимерных цепей, испытывают на себе давление со стороны стенок “клеток”. Величина механического давления со стороны окружающих сегментов на молекулы и комплексы соли относительно невелика и не влияет на положение VIS-полосы хромогена АВН⁺, однако достаточна для деформации скручивания химических связей в структуре хромогена и способна снизить его коэффициент экстинкции *ε*_{max}⁺ по причине, описанной ниже.

Структурно-химическая модель катиона АВН⁺

Эксперименты свидетельствуют, что присоединение протона к неподелённой паре электронов азота группы –N=N– вызывает перераспределение π-электронов и появление π → π* полосы поглощения в VIS-области спектра. В модели катиона АВН⁺ [18] положительный заряд делокализуется в фенильное кольцо, связанное с непротонированным азотом, при сохранении *sp*²-гибридизации атомов азота и плоского строения транс-изомера АВН⁺ без разрыва π-связи в группе –N=N–. Образующаяся группа HN с положительным зарядом на азоте индуцирует смещение π-электронов таким образом, что оба π-электрона азоидной группы N=N проводят значительно больше времени на *p*_z-орбитали азота группы HN, тогда как вероятность пребывания электронов на *p*_z-орбитали второго азота значительно снижается. В соответствии с этим остаток «phN⁺» в АВН⁺ получает индуцированный положительный заряд. Одновременно в процесс делокализации электронов включается фенильное кольцо, чей π-электрон получает возможность распределяться за счёт сопряжения на *p*_z-орбиталь азота в фрагменте «phN⁺», частично повышая на ней электронную плотность и понижая её положительный заряд.

С учётом высокой частоты волновых электронных осцилляций (время актов перестройки электронных облаков (~ 10^{–23} с) намного меньше времени перестройки атомных ядер (10^{–10} – 10^{–13} с) [27]) считается [18], что противоположные заряды на группе NH в значительной степени компенсируют друг друга. В то же время некомпенсированный (индуцированный) положительный заряд, делокализованный по фрагменту phN⁺, распределяется так

же, как в бензильных [28, с. 339] и фениламинильных [29] катионах: в орто- и пара-положениях. Соответствующая картина распределения зарядов в катионе ABH^+ имеет вид:



Бензильные и фениламинильные катионы, а, следовательно, и группировка phN^+ , имеют не только серии связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей (МО), но и вакантные несвязывающие орбитали (НСМО), обладающие нулевой энергией. Энергетическая схема МО бензильных катионов представлена на рис.1 [28, с. 212; 30].



Рис. 1 – Схема энергетических уровней МО в катионах и радикалах нечётных альтернантных углеводов

Именно на НСМО возбуждаются VIS-светом электроны с высших занятых МО в указанных катионах и в группировке phN^+ . Поэтому VIS-полоса азоидного катиона ABH^+ лежит в той же области спектра. Следует отметить, что и свободные радикалы бензильного (фениламинильного) типа имеют ту же систему электронных уровней, что и соответствующие катионы, но на НСМО у них находится один электрон. Как правило, у таких катионов и радикалов энергетические уровни верхних связывающих и нижних разрыхляющих МО расположены зеркально симметрично относительно НСМО (рис.1), поэтому у таких радикалов VIS-полосы лежат в той же области спектра, что и VIS-полосы соответствующих катионов.

На рис.2 представлены спектры катиона ABH^+ , накапливающегося в ходе реакции АВ с HCl

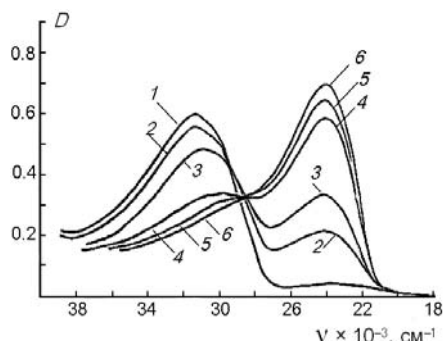


Рис. 2 – Изменение спектра азобензола, введённого в плёнку ТАЦ с толщиной 30 мкм (концентрация АВ = 6.6×10^{-3} моль/л), в условиях ступенчатого заполнения кюветы газообразным хлористым водородом (данные [18])

в плёнке триацетата целлюлозы по реакции (2) [18]. Здесь VIS-участки кривых 1-6 характеризуют рост оптической плотности катиона ABH^+ , чья широкая VIS-полоса простирается от $34\,000\text{ см}^{-1}$ ($\lambda \approx 300\text{ нм}$) до $20\,000\text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 500\text{ нм}$) и имеет максимум при $24\,000\text{ см}^{-1}$ (416 нм).

Данная полоса находится в той же фиолетово-голубой области спектра, что и VIS-полоса метилзамещённого бензильного катиона $PhCH^+CH_3$ (рис.3, кривая 1, $\lambda_{\text{max}} = 435\text{ нм}$), образующегося при протонировании стирола в 100-ной H_2SO_4 [26]. VIS-полосу в этой же области спектра имеет и фениламинильный катион (рис.3, кривая 2, $\lambda_{\text{max}} \approx 425\text{ нм}$), образующийся при импульсном фотолизе анилина в кислом водном растворе при $pH = 4.6$ [29].

В этой же области спектра находятся VIS-полосы незамещённого бензильного катиона $PhCH_2^+$ – $\lambda_{\text{max}} \approx 470\text{ нм}$, катиона Ph_2CH^+ – $\lambda_{\text{max}} = 442\text{ нм}$ [26], а также VIS-полосы фениламинильных катионов и радикалов, содержащих алкильные заместители в фенильном кольце и при атоме азота [29].

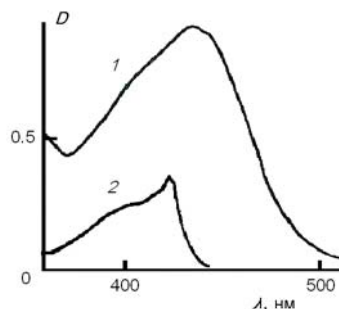


Рис. 3 – Спектры бензильного катиона $phCH^+CH_3$ (1), полученного протонированием стирола в 100%-ной серной кислоте (данные [26]), и фениламинильного катиона $phNH_2^+$ (2), полученного импульсным фотолизом анилина в водном растворе при $pH = 4.6$ (данные [29])

Представленная выше электронно-химическая формула катиона ABH^+ позволяет объяснить описанное в [18] уменьшение коэффициента $\varepsilon_{\text{max}}^+$ в ходе гидрохлорирования АВ в плёнках ТАЦ. Дело в том, что образующиеся в клетках-нанопорах полимерной матрицы продукты реакции (2) испытывают давление со стороны стенок нанопор. В результате этого возникает более или менее выраженная деформация скручивания двойной связи $NN=N^+$ и связи $ph-N^+$. Аналогичная ситуация характерна для производных бензильного катиона, у которых наличие объёмистых заместителей в орто-положениях фенильных колец приводит к нарушению параллельности между p_z -орбиталью внешнего положительно заряжённого атома углерода и p_z -орбиталями фенильных колец [31]. Снижение коэффициента ε_{416}^+ при гидрохлорировании АВ в плёнках ТАЦ тоже обусловлено нарушением параллельности между p_z -орбиталью положительно заряжённого атома азота и p_z -орбиталями фенильных колец в группе phN^+ [18].

Стерические эффекты у цис-изомера АБН⁺

Сходный эффект стерически ингибированного сопряжения изначально существует у цис-изомера АБН⁺. Это проявляется в том, что свежеприготовленный раствор цис-АБН⁺ (растворитель – этанол / 70% НСlO₄, 1:4 об.) отличается низкой интенсивностью VIS-полосы ($\epsilon_{418} = 7\,460$ л/моль·см) от раствора транс-АБН⁺ ($\epsilon_{421} = 29\,300$ л/моль·см) в том же растворителе [5]. Кроме того, цис-АБН⁺ имеет низкую устойчивость и постепенно изомеризуется в устойчивый транс-АБН⁺. Процесс изомеризации в указанном выше растворителе завершается быстро на открытом свете и медленно (много дней) в отсутствие освещения [5]. В другой сильно кислой среде (22 н. Н₂SO₄ + 10% этанола) цис → транс изомеризация в отсутствие света заканчивается в течение нескольких дней [4], и спектр цис-формы переходит в спектр устойчивого транс-изомера.

Из экспериментов [5] следует, что снижение коэффициента экстинкции у VIS-полосы цис-АБН⁺ обусловлено нарушением сопряжения между фенильными кольцами катиона и двойной N=N-связью, однако авторы [5] отметили, что конкретная природа хромогена осталась для них неясной. Между тем, особые свойства цис-АБН⁺ можно понять, если исходить из предположения, что в протонированном цис-изомере реализуется такое же распределение положительного заряда, внесённого присоединившимся протоном, как в транс-изомере, а именно, заряд за счёт электростатической индукции распределяется между оставшимся непротонированным азотом и сопряжённым с ним фенильным кольцом.

Существенно, что цис-АБН⁺ сохраняет главное свойство исходного непротонированного цис-АБ, в котором два атома водорода из разных фенильных колец отталкивают друг друга. Это приводит к скручиванию двойной N=N-связи. В катионе цис-АБН⁺ такое скручивание нарушает копланарность между p_z -орбиталями фенильного кольца и p_z -орбиталью смежного азота, несущего положительный заряд, и вызывает снижение интенсивности VIS-полосы. Данный эффект стерически ингибированного сопряжения качественно воспроизводит уменьшение коэффициента экстинкции, наблюдавшееся у транс-АБН⁺ [18] в ходе гидрохлорирования АБ в клетках-нанопорах ТАЦ.

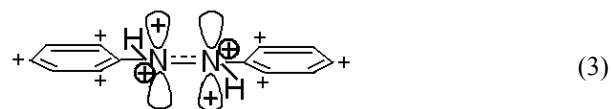
Следует подчеркнуть, что характерное для цис-АБН⁺ скручивание двойной N=N-связи уменьшает вероятность поступления π -электрона из фенильного кольца на p_z -орбиталь атома N⁺ и, тем самым, уменьшает электронную плотность на π -связи и её энергию. Это приводит к снижению энергетического барьера в реакции цис → транс изомеризации и способствует самопроизвольному переходу цис-АБН⁺ в стабильный транс-АБН.

Строение дикатиона азобензола АВНН⁺⁺

Данная в [18] детализация структуры монокациона АВН⁺ позволяет обсудить ситуацию с дикатионом АВНН⁺⁺, образующимся в дымящей серной кислоте при наличии 25% серного ангидрида. Являясь крайне слабым основанием, катион АВН⁺ всё же

имеет возможность присоединить ещё один протон, так как имеет незанятую электронную пару второго атома азота. В чистой серной кислоте этого не происходит в силу недостаточной протонодонорной активности Н₂SO₄, но активность существующей в олеуме пиросерной кислоты Н₂S₂O₇ достаточна [32]. Дипротонирование азобензола сопровождается появлением у раствора красной окраски [11, 12], причём находясь в очень агрессивной среде дикатион АВНН⁺⁺ неустойчив и при $T_{\text{комн.}}$ в течение нескольких минут претерпевает сульфирование, а раствор из красного становится жёлтым. Устойчивость дикатиона повышается при низкой температуре, и при $T = -17^\circ\text{C}$ он существует в течение нескольких часов, что позволило определить с помощью спектрографа положение его VIS-полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589$ нм ($16\,980\text{ см}^{-1}$) [11, 12].

Учитывая рассмотренное выше строение монокациона АВН⁺, можно предложить следующую структурную формулу дикатиона АВНН⁺⁺:



здесь штриховой линией обозначена ослабленная π -связь. Причина ослабления в том, что возникшие вследствие присоединения двух протонов положительные заряды на двух атомах азота вызывают сильное смещение к ним каждого из π -электронов, действуя на разрыв π -связи. При этом каждый из π -электронов стремится локализоваться на родительской p_z -орбитали, каждая из которых остаётся параллельной p_z -орбиталям фенильных колец. В данной ситуации в обеих половинках phN^+ дикатиона АВНН⁺⁺ обеспечивается делокализация электронной плотности из орто- и пара-позиций обоих колец на положительно заряженные p_z -орбитали обоих атомов азота, что приводит к одновременному увеличению на них электронной плотности. Таким образом, вместо исходной двухэлектронной π -связи возникает ослабленная ($\pi^{\text{--}}$) π -связь, по-прежнему фиксирующая плоскую конфигурацию дикатиона и препятствующая свободному вращению обеих его половинок.

Учитывая сказанное выше о неустойчивости другого изомера – цис-АБН⁺ в концентрированных сильных кислотах, следует ожидать, что в среде пиросерной кислоты (более сильного донора протонов по сравнению с 100%-ной Н₂SO₄) процесс дипротонирования цис-АБН⁺ приведёт тоже к дикатиону со строением (3).

Специфичность дикатиона (3) заключается в том, что он имеет VIS-полосу с $\lambda_{\text{max}} = 589$ нм ($\nu_{\text{max}} = 16\,980\text{ см}^{-1}$), смещённую в красную область спектра относительно VIS-полосы катиона АВН⁺ ($\lambda_{\text{max}} = 417$ нм, $\nu_{\text{max}} = 24\,000\text{ см}^{-1}$).

Причину такого смещения можно объяснить в рамках модели Симпсона [19], раскрывшей физическую сущность появления у непротонированного азобензола ближней UV-полосы ($\nu_{\text{max}} = 32\,000\text{ см}^{-1}$), обозначенной символом K в работе [13]. В данной модели два фенильных кольца азобензола, состав-

ляющие вместе с группой N=N единую структуру основного состояния АВ, рассматриваются как субмолекулярные единицы, обладающие локальным электронным возбуждением, т.е. представляют собой резонаторы с одинаковыми по энергии (вырожденными) возбужденными π^* -электронными уровнями. Двукратное вырождение снимается вследствие резонансной делокализации энергии возбуждения между обоими фенильными кольцами. Вызванное энергетическим резонансом расщепление π^* -уровней приводит к тому, что у молекулы АВ в дополнение к UV-полосе бензольного поглощения ($\nu_{\max} = 44\,000\text{ см}^{-1}$) возникает bathochromно смещенная UV-полоса с $\nu_{\max} = 32\,000\text{ см}^{-1}$ (разность $8\,000\text{ см}^{-1}$).

Дикатион АВНН⁺⁺ тоже имеет плоскую конфигурацию, как АВ, и включает в себя две идентичные субмолекулярные единицы (⁺phNH)₂. В данном случае согласно [19] вырождение π^* -уровней субмолекулярных резонаторов тоже снимается за счёт резонансной делокализации энергии возбуждения, и вместо полосы катиона $24\,000 - 23\,250\text{ см}^{-1}$ появляется полоса дикатиона $16\,980\text{ см}^{-1}$. При этом разность частот составляет величину $\approx 7\,000\text{ см}^{-1}$, что несильно отличается от соответствующей разности у незаряженного азобензола.

Выводы

Электронно-химическая модель дикатиона азобензола (⁺phNH=HNph⁺), построенная с учётом делокализации π -электронов под влиянием внесённых в молекулу АВ зарядов двух протонов логически следует из описанной в [18] модели монокатиона АВН⁺ и позволяет в рамках модели Симпсона объяснить причину bathochromного смещения VIS-полосы при образовании дикатиона АВНН⁺⁺.

Литература

1. Чичибабин А.Е. *Основные начала органической химии*. Т.2. Гос. научно-техническое изд-во хим. литературы, Москва, 1957, С.365.
2. <http://www.answers.com/topic/azobenzene>.
3. Коган И.М. *Химия красителей (синтетических)*. Глав. редакция хим. литературы, Москва, 1938, С.72 – 256.
4. Гордон П., Грегори П. *Органическая химия красителей*. Мир, Москва, 1987, С. 108 – 180.

5. Теренин А.Н. *Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений*. Наука, Ленинград, 1967. 616 с.
6. Birnbaum P.P., Linford J.H., Style D.W.G., *Trans. Faraday Soc.*, 735 - 744, 49 (1953).
7. Jaffe H.H., Yeh Si-Jung, Gardner R., *J. Mol. Spectroscopy*, 2, 1- 6, 120 - 136 (1958)
8. Robertson J.M., *J. Chem. Soc.*, 232 - 236 (1939).
9. Hampson G.C., Robertson J.M., *J. Chem. Soc.*, 409 - 413 (1941).
10. Sidman J.W., *J. Chem. Rev.*, 58, 4, 689 - 713 (1958).
11. Kehrman F., *Ber.*, 48, 1933 - 1938 (1915).
12. Kehrman F., Hempel St., *Ber.*, 50, 856 - 872 (1917).
13. Burawoy A., *J. Chem. Soc.*, 1865 - 1869 (1937).
14. Берштейн И.Я., Гинзбург О.Ф.//*Успехи химии*, 41, 2, 177 - 202 (1972).
15. Dahn H., v. Castelmur H.//*Helvetica Chim. Acta*, 36, 639 - 645 (1953).
16. Lewis G. E.// *J. Org. Chem.*, 25, 12, 2193 - 2195 (1960)
17. Gerson F., Heilbronner E., van Veen A., Wepster B.M., *Helvetica Chim. Acta*, 43, 1889 - 1898 (1960).
18. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е., *Все материалы. Энциклопедический справочник*. № 6. 534-538. (2014).
19. Robin M.B., Simpson W.T., *J. Chem. Phys.*, 36, 3, 580 - 538 (1962).
20. Неницеску К.Д. *Органическая химия*. Т.1. Издательство иностранной литературы, Москва, 1963, С.49, 50.
21. Темникова Т.И. *Курс теоретических основ органической химии*. Гос. научно-технич. издательство хим. литературы, Ленинград, 1962, С. 63.
22. Jaffe H.H., Gardner R.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 2, 319 - 323 (1958).
23. Yeh Si-Jung, Jaffe H.H.// *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 13, 3279 - 3283 (1959).
24. Степанов Б.И. В *“Химическая энциклопедия Т.1”*. Гл. ред. И.Л. Кнунянц. Москва, 1988, С.88.
25. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/66.html>.
26. Grace J.A., Symons M.C.R., *J. Chem. Soc.*, 958 - 962 (1959)
27. Захарьевский М.С. *Кинетика и катализ*. Издательство Ленинградского ун-та, Ленинград, 1963, С.54.
28. Стрейтвизер Э. *Теория молекулярных орбит для химиков-органиков*. Мир, Москва. 1965. 435 с.
29. Land E.J., Porter G., *Trans. Far. Soc.*, 59, 12, 2027 - 2037 (1963).
30. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. *Квантовая органическая химия*. Мир, Москва, 1967. С.127.
31. Newman M.S., Deno N.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 8, 3644 - 3650 (1951).
32. Cox R. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 4, 1059 - 1063 (1974).

© Ю. А. Михеев – д-р хим. наук, зав. лаб. Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Л. Н. Гусева – канд. хим. наук, ст. научный сотр. Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Г. Е. Заиков – д-р хим наук, проф., проф. каф. ТПИМ КНИТУ.