

ԲՈՐԱԲՔՎԻ ԿՈՐԶՈՒՄԸ ԵՐԿԱՔԻ (III) ՍՈՒԼՖԱՏԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՍՈՒՅՔՆԵՐԻՑ  
2-էթիլհեքսանոլով

Գ. Ս. ՇԱՄԻՐՅԱՆ Ի. Ն. ԼԵՊԵՇԿՈՎ Է Ե. Ե. ՎԻՆՈՐԱԴՈՎ

Ցույց է տրված, որ բորաթթվի կորզումը հիմնականում որոշվում է շրային ֆազում երկաթի (III) սուլֆատի կոնցենտրացիայով:

EXTRACTION OF BORIC ACID WITH 2-ETHYLHEXANOL FROM  
AQUEOUS SOLUTIONS OF FERRIC SULPHATE

P. S. SHAMIRIAN, I. N. LEPESHKOV and Ye. Ye. VINOGRADOV

It has been shown that the extraction of boric acid is determined mainly by the concentration of ferric sulphate in the aqueous phase.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кешан А. Д. — Синтез боратов в водном растворе. Рига, Изд. АН Латв. ССР, 1955, с. 49.
2. Будяк Н. Ф., Зельцер Е. Ю., Шестакова Е. И. — Анализ магнитных сплавов. М., Металлургия, 1971 с. 27.
3. Николаев А. В., Курнакова А. Г., Яковлев И. И. — ЖНХ, 1960, т. 5, № 6, с. 1832.
4. Якубов Х. М. — Применение окредметрии к изучению комплексообразования. Душанбе, 1966, с. 35.
5. Perrin D. D. — J. Chem. Soc., 1959, № 4, p. 1710.
6. Schlyter K. — Kgl. tekn. högskol handl., 1962, № 196. p. 1.

Армянский химический журнал, т. 39, № 8, стр. 489—507 (1986 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.512

ЭФФЕКТ АЛЬТЕРНАЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Л. П. ЗАЛУКАЕВ, С. И. АЛФЕРОВА и З. Н. ПАРНЕС

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

Поступило 7 I 1986

Рассмотрены примеры проявления эффекта альтернации в физико-химических константах органических соединений, спектральных характеристиках, реакционной способности и биологических свойствах органических молекул.

І. В в е д е н и е

В органических молекулах типа  $X(CH_2)_nY$ , где  $n=0, 1, 2, 3 \dots$ ,  $Y$ —функциональная группа, а  $X$ —атом или группа атомов, в частности углеводородный радикал, проявляется осцилляция какого-либо параметра по абсолютной величине в зависимости от четности или нечетности

числа метиленовых групп, разделяющих заместители X и Y (альтернация I рода), либо в чередовании больших и малых приращений параметра (альтернация II рода) [1].

Термин «эффект альтернации» введен в науку Арндтом и Эйстертом, а само явление известно в химии более ста лет. К настоящему времени отмечено его проявление в спектральных характеристиках органических соединений и константах скоростей реакции, в биологических свойствах и растворимости, в температурах плавления и каталитической активности. Такое широкое проявление эффекта альтернации указывает на то, что осцилляция параметров в зависимости от числа метиленовых звеньев в молекуле не частный случай, не отдельный пример, а явление, широко проявляющееся в самых разнообразных свойствах молекул.

Цель настоящего обзора—продемонстрировать наиболее яркие примеры проявления эффекта альтернации в органической химии и привлечь химиков к их обсуждению. При этом мы наибольшее внимание сосредоточили на примерах проявления альтернации в реакционной способности.

## II. Эффект альтернации в физико-химических характеристиках органических соединений

Альтернация в температурах плавления моно- и дикарбоновых кислот впервые была замечена Байером в 1877 г. Он писал: «При работе с нормальными членами ряда щавелевой кислоты мне бросилось в глаза, что в кажущемся беспорядке чисел, характеризующих температуры плавления, господствует крайне достопримечательная закономерность, согласно которой члены, содержащие четное число атомов углерода, показывают более высокую температуру плавления, нежели члены с нечетным числом углеродных атомов» [2]. Спустя пять лет Крафт указал на существование альтернации в температурах плавления нормальных парафинов [3]. В настоящее время установлено, что в ряду *n*-алканов от C<sub>9</sub> до C<sub>25</sub> инкременты температур плавления альтернируют при переходе от одного гомолога к следующему; наблюдается также аналогичное альтернирование температур перехода между двумя кристаллическими формами для гомологов, содержащих более 20 углеродных атомов [4].

Вокоре была обнаружена альтернация в температурах плавления амидов одно- и двухосновных кислот, дибромидов олефинов нормального строения и дупервичных гликолей [5, 6]. Некрасов обобщил имевшиеся данные по температурам плавления соединений различных гомологических серий, представил это графически и отметил, что «осцилляция температур плавления является общим свойством гомологических рядов» [1]. С ростом цепи осцилляции затухают. Данные Некрасова приведены на рис. 1.

Температуры плавления циклоалканов образуют характерную зигзагообразную линию [7, 8].

Концевые группы X и Y в  $X(CH_2)_nY$

1	CONH <sub>2</sub>	CONH <sub>2</sub>	15	NHNO <sub>2</sub>	NHNO <sub>2</sub>
2	COOH	COOH	16	J	COOH
3	CH <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	17	Br	COOH
4	CH <sub>3</sub>	COOH	18	COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>
5	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	19	Cl	COOH
6	CH <sub>3</sub>	OH	20	COCH <sub>3</sub>	COOH
7	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	21	CN	CN
8	CH <sub>3</sub>	CHO	22	CH <sub>3</sub>	NHNO <sub>2</sub>
9	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	23	CH <sub>3</sub>	CN
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	24	Br	Br
11	J	J	25	CH <sub>3</sub>	J
12	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	26	CH <sub>3</sub>	Br
13	OH	OH	27	CH <sub>3</sub>	Cl
14	CONCH <sub>3</sub>	CONHCH <sub>3</sub>			

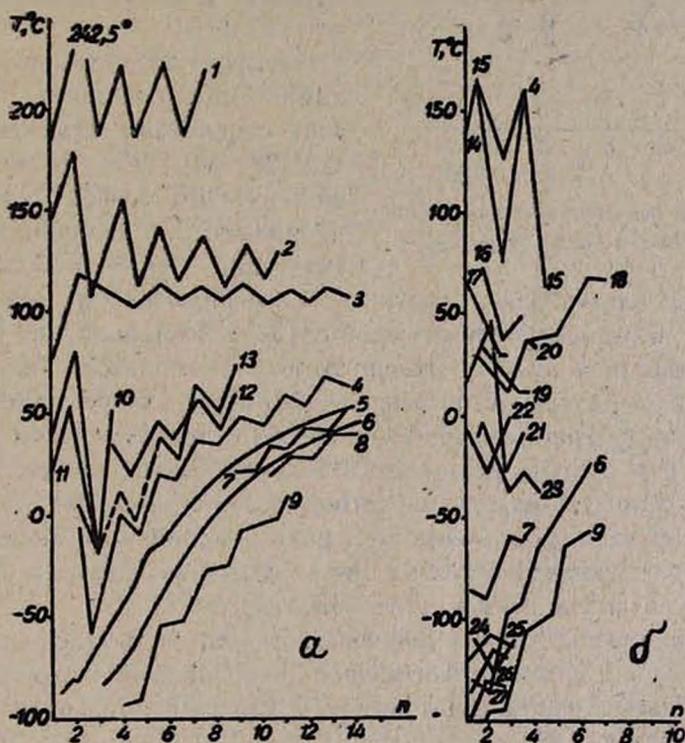


Рис. 1. Зависимость температур плавления от длины углеродной цепи некоторых гомологических серий типа  $X(CH_2)_nY$  [1].

Коршак с сотр. показали существование альтернации в значениях температур размягчения полиэфиров дикарбоновых кислот и некоторых полиметиленовых гликолей [9—16].

Для *n*- и *изо*-алканов отмечена альтернация температур кристаллизации [17—19].

Для *n*-алканов альтернируют значения криоскопических констант [20]. Для дикарбоновых кислот растворимость в воде выше для гомологов, имеющих нечетное число метиленовых звеньев, чем для гомологов с четным числом  $\text{CH}_2$ -групп [21].

Эффект альтернации в степени растворимости органических соединений отмечен в работах [22—25]. Установлено альтернирующее влияние числа атомов углерода в молекулах *n*-парафинов на величину характеристики свободной энергии растворения в неподвижной фазе при различных давлениях и времени удерживания в хроматографической колонке [26].

Альтернируют степени растворимости полиэфиров гексаметиленгликоля в этиловом спирте [27]. Характер альтернации представлен на рис. 2.

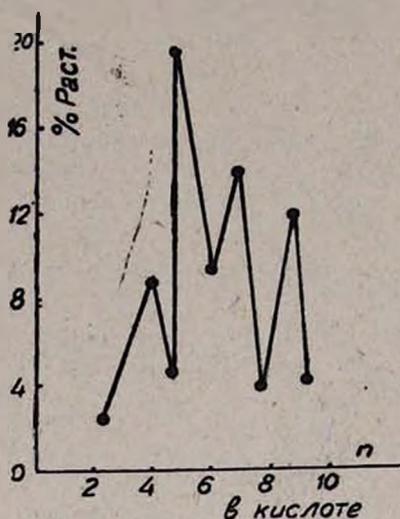


Рис. 2. Растворимость полиэфиров гексаметиленгликоля в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [27].

Эффект альтернации в физико-химических константах органических соединений отмечен в работах [28—30]. Для гомологических рядов (I—III) эффект альтернации проявляется в величинах энергии активации электропроводности [31].

Обнаружена альтернация в магнитной восприимчивости медных солей некоторых  $\alpha,\omega$ -дикарбоновых кислот [32]. Альтернируют магнитная восприимчивость и атомная поляризуемость комплексов бис-(*N*-алкилсалицилальдимин)никеля в бензоле, диоксане, хлороформе. Независимо от природы растворителя комплексы с четным числом метиленовых звеньев в алкильном заместителе дают более высокие значения атомной поляризуемости и магнитной восприимчивости [33].

Величины дипольных моментов ряда  $\alpha,\omega$ -дибромалканов, измеренные в бензоле, укладываются на две кривые в зависимости от четности-нечетности числа атомов углерода [34].

Альтернируют значения дипольных моментов метиленовых эфиров жирных кислот и диметиловых эфиров дикарбоновых кислот в диоксане [35]. Различаются дипольные моменты для гомологов ряда *n*-алканов при  $20^\circ$  в бензоле [36].

Известно проявление эффекта альтернации в значениях дипольных моментов эфиров холестерина [37, 38].

### III. Эффект альтернации в спектроскопических данных органических молекул

При изучении спектров ИК твердых дикарбоновых кислот установлено, что частоты в интервале от  $800$  до  $1000 \text{ см}^{-1}$  альтернируют. Они выше для молекул, имеющих нечетное число атомов углерода [39].

В ИК спектрах *n*-алканов и *n*-карбоновых кислот также имеются различия между четными и нечетными членами рядов [40]. Для жидких *n*-алканов обнаружена альтернация в положении полосы полносимметричного валентного колебания  $\text{CH}_2$ -групп [41].

При изучении электронных спектров поглощения дефектоля, снятых в замороженных *n*-алканах, обнаружено наибольшее смещение максимума поглощения в случае *n*-алканов, содержащих нечетное число атомов углерода [42]. Установлено, что в спектрах фосфоресценции средняя высота метастабильного уровня дифенила в нечетных *n*-алканах, используемых в качестве растворителей, выше, чем в четных [43].

Методом тушения флуоресценции изучено внутримолекулярное взаимодействие в молекулах моно- и дикарбоновых кислот. С ростом числа метиленовых звеньев в молекуле тушащая способность алифатических кислот уменьшается, причем свойство это альтернирует при переходе от нечетных к четным гомологам [44].

Отмечена альтернация в значениях молярной экстинкции рядов  $\alpha, \alpha$ -дифенилалкенов и  $\alpha, \alpha, \omega$ -трифенилалкенов в зависимости от четности и нечетности числа атомов углерода в молекуле [45—47]. В УФ спектрах замещенных индандионон-1,3, снятых при  $25^\circ$  в хлороформе, обнаружено чередование интенсивности полос  $\pi-\pi^*$  и  $n-\pi^*$  переходов с  $\lambda=227$  и  $\lambda=330$   $\mu$  [48].

Для  $\gamma$ -облученных *n*-алкилйодидов с четным числом атомов углерода наблюдаются более сложные спектры ЭПР, чем алкилйодидов с нечетным числом атомов углерода [49].

Альтернируют значения химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  некоторых циклических соединений в зависимости от размеров цикла [50, 51].

Измерен мультиплетный эффект в спин-решеточной релаксации для первых четырех членов гомологического ряда одноатомных спиртов с целью определения времени кросс-корреляции. По времени авто- и кросс-корреляции оценено время жизни метильной группы в положениях равновесия (рис. 3).

В спектрах ЯКР для ряда соединений  $\text{NaI}(\text{CH}_2)_n\text{NaI}$  в твердой фазе наблюдается осцилляция значений частоты  $\text{Cl}^{35}$  ( $\nu$ ) или частоты  $\text{Br}^{79}$  ( $\nu$ ) около некоторой средней величины. Начиная с  $n=4$ , частота  $\text{Cl}^{35}$  ( $\nu$ ) для четных гомологов больше, чем для нечетных гомологов [53].

Альтернирующая зависимость между значениями частоты ЯКР  $\text{Cl}^{35}$  ( $\nu$ ) и числом метиленовых звеньев получена для монохлорзамещенных алканов, дихлорангидридов алкан- $\alpha, \omega$ -дикарбоновых кислот, (хлорметил)алкиловых эфиров, алкил(*n*-хлорфенил)сульфидов и других рядов [54—58].

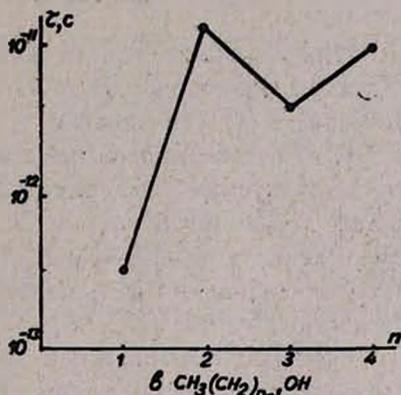


Рис. 3. Зависимость времени жизни  $\tau$ -группы  $\text{CH}_3$  в положениях равновесия от числа метиленовых звеньев в молекуле спирта [52].

Для серии дихлорангидридов алкан- $\alpha,\omega$ -дикарбоновых кислот  $\text{ClCO}(\text{CH}_2)_n\text{COC}\text{Cl}$  характер зависимости частоты ЯКР  $\text{Cl}^{35}$  ( $\nu^{77}$ ) от числа метиленовых звеньев аналогичен ряду  $\alpha,\omega$ -дихлоралканов. С увеличением  $n$  частота  $\nu^{77}$  резко понижается до  $n=4$ , а затем альтернирует.

Для гомологического ряда хлорметилалкиловых эфиров  $\text{ClCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  альтернация проявляется от  $n=0$  до  $n=9$ . Амплитуда альтернации затухает с  $n=5$ . Частота ЯКР  $\text{Cl}^{35}$  ( $\nu^{77}$ ) соединений ряда алкил( $n$ -хлорфенил)сульфидов  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$  при  $n=1-6$  линейно возрастает, а при  $n=7-12$  осциллирует около среднего значения  $\nu^{77}=34,95$  МГц. В ряду  $\text{ClGe}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{H}$  при четном значении  $n$  частота ЯКР  $\text{Cl}^{35}$  ( $\nu$ ) ниже, чем при соседних нечетных, как и в (хлорметил)алкиловых эфирах [59]. Альтернирование величин химических сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдается для атомов углерода в молекулах  $n$ -бутилциклогексил-1-адамантиламинов при их  $\text{N}$ -протонировании [60]. Альтернация наблюдалась также в спектрах ЯКР в [61].

#### IV. Эффект альтернации в физико-химических характеристиках жидкокристаллических систем

При изучении свойств жидких кристаллов обнаружен эффект альтернации, проявляющийся в самых различных физико-химических характеристиках этих систем.

На фазовой диаграмме жидким кристаллам соответствует область, характеризующаяся температурой плавления, при которой твердые кристаллы переходят в жидкие, и температурой просветления, когда они превращаются в обычную изотропную жидкость. Альтернация в температурах плавления и просветления характерна для большинства гомологических серий [62—78].

Обобщая имеющиеся в литературе данные, можно сделать вывод, что практически во всех гомологических рядах имеет место четно-нечетная альтернация ширины мезофазы. Если в концевом заместителе содержится четное число атомов, то интервал мезофазы уже, чем у соседнего гомолога с нечетным числом атомов [79]. Форлендер, исследуя влияние заместителей типа R, OR, COOR (где  $\text{R}=\text{Alk}$ ) в различных гомологических рядах, установил:

1. Температуры нематико-изотропного перехода снижаются с ростом длины алкильной цепи. Снижение происходит с более или менее отчетливой альтернацией. С ростом длины алкильной цепи альтернация постепенно сглаживается.

2. Для очень длинных алкильных заместителей температуры изотропного перехода приближаются к  $80-120^\circ$ . Если температуры изотропного перехода первых членов гомологического ряда уже расположены в этой области или ниже ее, то они либо альтернируют только в пределах этой области, либо, альтернируя, возрастают, пока не достигнут этой области.

\* Здесь и далее алкильный заместитель можно представить как  $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ .

3. Аналогично зависят от длины алкильной цепи и тепловые характеристики фазовых переходов. Зависимость температуры нематико-изотропного перехода от алкильного заместителя и от анизотропии поляризуемости рассмотрена в работе [80].

Известно, что для жидких кристаллов характерна анизотропия оптических, электрических, магнитных и других свойств. Особые свойства жидких кристаллов обусловлены их внутренней молекулярной структурой. Для *n,n*-азооксифенолдиалкиловых эфиров, 4-*n*-алкил-4-цианобифенилов, 4-*n*-алкокси-4-цианобифенилов наблюдается альтернирующая зависимость диэлектрической анизотропии от числа атомов углерода в алкиле [81—83]. Альтернируют величины, связанные со степенью упорядоченности нематической фазы, энтальпия и энтропия фазовых переходов [84—86]. Отмечено альтернирование для 4,4-*n*-алкилазобензолов и 4-*n*-алкил-4-цианобифенилов анизотропии поляризуемости, а также характеристик, связанных с показателями преломления этих соединений [87, 88].

### V. Эффект альтернации в реакционной способности органических соединений

Эффект альтернации проявляется не только в физико-химических константах органических соединений, но и в реакционной способности большого числа гомологических серий. Альтернируют константы скоростей реакций, диссоциации и устойчивости комплексов, направление и выходы продуктов реакции.

Эффект альтернации проявляется в константах устойчивости комплексов и константах равновесия. Так, константы устойчивости комплексов пикриновой кислоты с алкилбензолами, 1,1-дифенилалкенами, алкилнафталинами, 2-алкиларилиндандионами-1,3 альтернируют в зависимости от числа метиленовых звеньев в алкильном заместителе [89, 91].

В работе [92] отмечается, что осцилляция величин физических констант в зависимости от четности или нечетности числа атомов углерода в органических соединениях проявляется в самых разнообразных неожиданных случаях.

Еще в 1895 г. Меншуткин обратил внимание на то, что реакция бромистого аллила с членами гомологического ряда нормальных алифатических аминов в бензола при 100° с четными гомологами идет несколько быстрее, чем с нечетными [93].

Было найдено, что константы скорости реакции образования бромидов из оксисульфидов также зависят от четности и нечетности числа метиленовых групп [94].

Для оксисульфидов с четным числом метиленовых звеньев реакция идет с значительно большей скоростью, чем для нечетных гомологов вплоть до  $n=5$  (рис. 4).



Отмечено проявление альтернирующего эффекта в реакционной способности атома хлора в серии соединений  $A(CH_2)_nCl$  (где  $A$ —бензол или карбоксил) при действии йодистого калия [95].

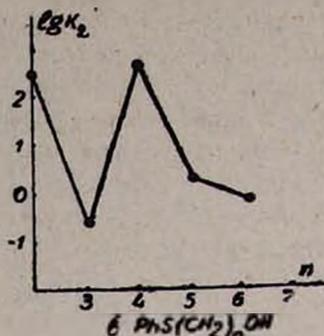
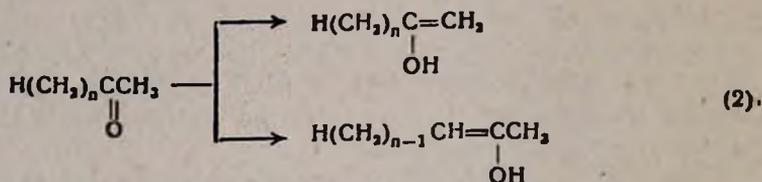


Рис. 4. Зависимость скорости реакции (1) от числа метиленовых звеньев в  $C_6H_5S(CH_2)_nOH$  [94].

Несомненный интерес представляют результаты изучения енолизации серии алифатических кетонов [96].



Характер зависимости скорости енолизации от числа метиленовых звеньев в молекуле одинаков для обеих реакций и представлен на рис. 5 и 6.

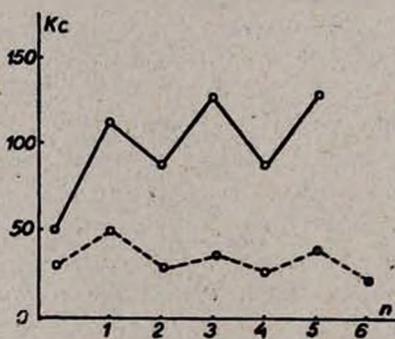


Рис. 5. Зависимость скорости образования енола от „n“ в серии  $H(CH_2)_nCOCH_3$  [96].

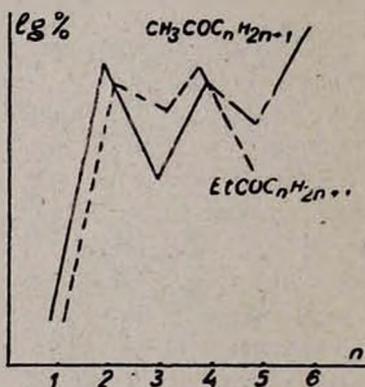
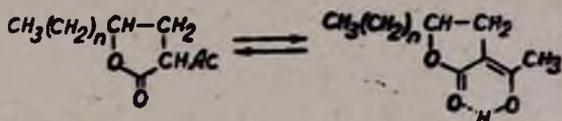


Рис. 6. Зависимость содержания енола от числа „n“ [96].

Аналогичная зависимость имеет место и при образовании йод- и бромпроизводных изученных кетонов [97].

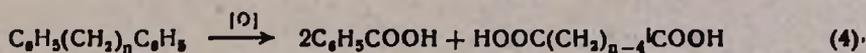
Число метиленовых групп в алкильном заместителе оказывает влияние на содержание енола в алкилацетилацетонах, растворенных в гексане [98].

Следует отметить, что даже удаленная алкильная группа в  $\gamma$ -алкил- $\alpha$ -ацето- $\gamma$ -бутиролактонах оказывает влияние на кетоенольную таутомерию, в зависимости от ее четности или нечетности [99].

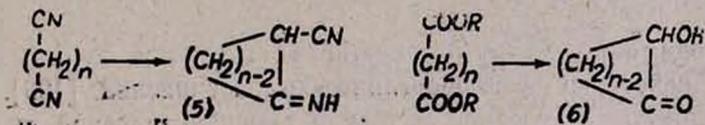


Медные хелаты, образуемые енольными формами четных лактонов, являются более эффективными катализаторами полимеризации стирола в массе [100].

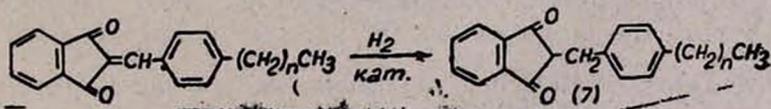
Установлено, что в реакции окисления  $\alpha, \omega$ -дифенилалканов кислородом воздуха нечетные члены гомологического ряда более устойчивы к окислению, чем соседние гомологи [101, 102]. Скорости окисления  $\alpha, \omega$ -дифенилалканов, энергии активации и компенсационно связанные с ними величины предэкспонентов показывают четкий альтернирующий эффект [103]. Следует отметить, что для ряда 1,1-дифенилалканов альтерниция отсутствует.



В реакции циклизации динитрилов и диэфиров дикарбоновых кислот при  $n=11-20$  выходы циклических продуктов зависят от четности или нечетности числа метиленовых звеньев в исходных молекулах [104]. Выходы циклических продуктов выше для нечетных гомологов в обеих сериях соединений.



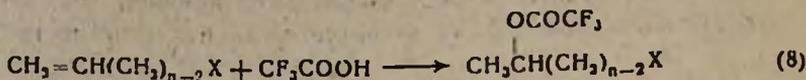
При каталитическом гидрировании 2- $n$ -алкилбензилидениндандионов-1,3 над скелетным никелем при 25° скорость реакции зависит от числа метиленовых звеньев в алкильном заместителе.



Константы скорости реакции (7) [105, 106]

$n$	0	1	2	3	
$\Delta V/\Delta t$ , мл/мин	0,8	2,5	1,1	2,3	1,8
$\Delta E$ , мВ	84	150	111	143	120

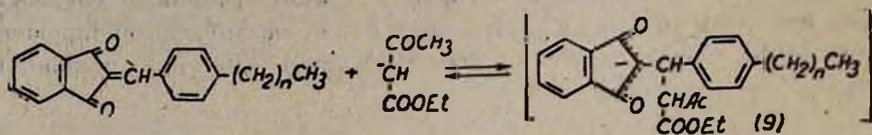
Альтернация в скоростях гидрирования 2-*n*-алкилбензилидениндандионов-1,3 проявляется при катализе Pd, Pt, Ro катализаторами [105, 106]. В реакции присоединения трифторуксусной кислоты к алкенам альтернируют константы скорости реакции [107].



Константы скорости реакции (8) [107]

<i>n</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
$K \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	12	11,4	14,7	15,4	16,8	16,4	18,4	15,9

Для реакции присоединения ацетоуксусного эфира к *n*-алкилпроизводным 2-бензилидениндандиона-1,3 в присутствии пиридина альтернирует константа скорости прямой реакции [108].

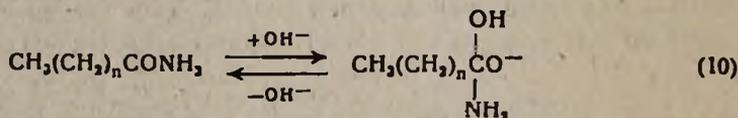


Константы скорости реакции (9) [108]

<i>n</i>	0	1	2	3
$K_1 \cdot 10^4, \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$ (прямая реакция)	39	14	91	27

Отмечена альтернация в константах скоростей водно-щелочного гидролиза некоторых фосфорорганических соединений [109].

Установлено чередование низких и высоких значений параметров активации при водно-щелочном гидролизе амидов карбоновых кислот.



Скорость же реакции при удлинении цепочки или ее разветвлении понижалась [110, 111]. При введении фенильной группы в  $\alpha$ -положение алифатических амидов осциллируют параметры активации гидролиза [112].

Альтернируют энтальпии активации гидролиза ацетиламидов. Следует отметить, что альтернация для кислого и щелочного гидролиза носит противоположный характер [113].

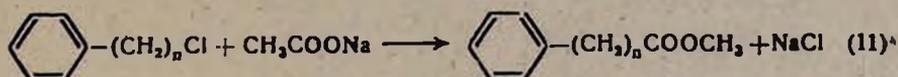
Энтальпии активации гидролиза ацетамидов  $\text{CH}_3\text{CONHR}$  [113]

R в $\text{CH}_3\text{CONHR}$	H	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_4\text{H}_9$
$\Delta H \neq$ кисл.	22,0	20,6	22,1	17,6	22,0
$\Delta H \neq$ щел.	13,3	16,6	16,1	16,4	15,4

Исследован щелочной гидролиз моно- и диацильных производных 2-метил-4-анилино-1,2,3,4-тетрагидрохинолина. Установлена альтернативная констант скоростей и параметров активации этого процесса [114].

Отмечено влияние четности-нечетности числа атомов углерода в бромистых алкилах на константу гидролиза этих соединений [115].

Изучена кинетика взаимодействия  $\omega$ -хлоралкилбензолов с ацетатом натрия [116].



Вычислены значения энергии активации и значения энтропии, которые коррелируют с чередующимися константами скорости.

Энергия активации и энтропии для реакции (11) [116]

n в $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$	1	2	3	4
$E$ , ккал/моль	16,9	22,9	18,4	20,6
$\Delta S$	-26,7	-20,4	-30,8	-25,4

Интересные данные получены при изучении фотохимической и термической *цис-транс*-изомеризации *n,n*-ди-*n*-алкилазобензолов [117]. Скорости изомеризации альтернируют в зависимости от числа метиленовых звеньев в алкильном заместителе. Скорость изомеризации определялась как отношение концентраций изомеров *транс/цис*.

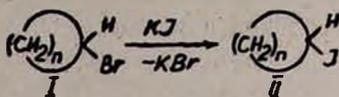
Для циклических соединений в некоторых случаях зависимость реакционной способности от размеров кольца носит четно-нечетный характер. Так, при изучении кето-енольного равновесия у эфиров цикланон-2-карбоновых кислот обнаружено, что выход енола зависит от величины кольца исходного эфира. Эфиры с четным числом атомов углерода в кольце имели больший процент содержания енольной формы [118].

Процентное содержание енола у эфиров цикланон-2-карбоновых кислот [118]

Число атомов C в кольце	5	6	7	8	9	10	11
% енола	5	57	12	40	15	50	9

Измерения проводились методом потенциометрического титрования. Следует отметить, что эффект альтернации проявляется от  $n=5$  до  $n=11$  с высокой разницей между четными и нечетными гомологами.

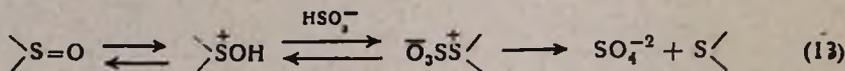
Подобно серии  $C_6H_5CO(CH_2)_nCl$  галоидпроизводные цикланов в реакции с йодистым калием в ацетоне при  $25^\circ$  дают альтернирующую зависимость констант скоростей реакции от числа метиленовых звеньев в цикле [119].



Константы скоростей реакции (12) [119]

В соединении I	4	5	6	7	8
$K \cdot 10^3, \text{ л/моль} \cdot \text{с}$	0,01	2,1	0,013	1,3	0,4
$E, \text{ кал/моль}$	24,5	20,4	23,5	20,4	2,12

Изучено восстановление циклических сульфоксидов в соответствующие сульфиды под действием бисульфита натрия [120].



Результаты опытов показывают, что скорость восстановления альтернирует в зависимости от четности-нечетности числа атомов углерода в кольце. Процент восстановления через 60 мин составляет 18 и 16 для четырех и шестичленного кольца, соответственно. Сульфоксиды с пяти- и семичленными кольцами за то же время восстанавливались на 100 и 52%. В работе [121] отмечено, что равновесие 2-формилцикланов в гексане зависит от четности-нечетности углеродных атомов в цикле.

Для циклических карбоновых кислот показана альтернация в константах диссоциации [122].

Константы диссоциации  $(CH_2)_{n-1}CH_2COOH$  [122]

$n$	3	4	5	6
$pK_a$	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$

Интересный пример альтернации приведен в работе [123]. В реакции между циклоалкилтриметилсиланом и хлористым ацетилом в присутствии  $AlCl_3$  происходит разрыв связи  $Si-C$  с образованием кетона и хлорсилана. Разрываться может как связь  $CH_3-Si$ , так и связь циклоалкил-Si. Исследование показало, что при нечетном числе  $CH_2$ -групп в цикле рвется преимущественно ( $n=5$ ) или исключительно ( $n=3$ ) связь циклоалкил-Si с образованием циклоалкилкетонов.



1-Фталоил-2-*n*-алкилбензилциклопропаны с R=CH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> в расплаве изомеризуются до 1-фталоил-3-*n*-алкилбензил-2-пропенов, в то время как их аналоги с R=H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> в этих условиях не изменяются. В тех случаях, когда нагревание проводится при 180° и выше, изомеризации подвергаются все члены гомологического ряда. Приведенный случай является пока уникальным, т. к. в найденных условиях соединения либо полностью изомеризуются, либо вовсе не изменяются в зависимости от четности или нечетности алкильного заместителя, расположенного далеко от реакционного центра.

Необходимо отметить, что при попытке провести опыт в растворе полярного или неполярного растворителя эффект альтернации полностью ликвидируется. Эти данные позволяют считать, что альтернация реакционной способности в этом случае обусловлена не строением молекулы, а коллективным эффектом молекул. Можно было предположить, что эффект этот связан с существованием жидкокристаллической фазы, тем более, что температуры плавления этих соединений также альтернируют:

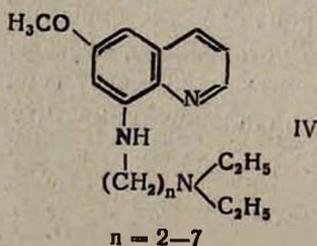
Т. пл., °С	99,5	62	79	64	54	51
R	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>

Однако исследование не установило жидкокристаллической структуры этих соединений.

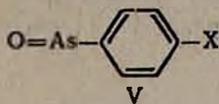
## VI. Эффект альтернации в биологической активности

Известно, что некоторые производные индандиона-1,3 проявляют анти-К-витаминную активность. Витамин К играет большую роль в процессе свертываемости крови в живом организме. Он стимулирует процесс свертывания крови, ее коагуляцию. Некоторые производные индандиона-1,3 тормозят процессы коагуляции крови, т. е. являются антикоагулянтами крови. Анти-К-витаминная активность определяется протромбиновым индексом, выраженным в процентах. Если протромбиновый индекс равен нулю, то вещество высокоактивно как коагулянт. Если же протромбиновый индекс равен 100%, то вещество неактивно.

В литературе отмечен эффект альтернации в анти-К-витаминной активности некоторых производных индандиона-1,3 [127, 128]. В работах [129, 130] показано, что антималярийная активность производных 6-метокси-8-аминохинолина альтернирует в зависимости от числа метиленовых звеньев. Антималярийная активность характеризуется терапевтическим индексом J, представляющим собой отношение максимально переносимой дозы к максимально лечебной.



Поведение карбоновых кислот различно в процессе метаболизма. При кровоизлиянии в печени карбоновые кислоты, содержащие четное число атомов углерода, распадаются до ацетона, а кислоты с нечетным числом атомов углерода не распадаются [131]. Альтернирует трипериодическая активность соединений серы V [132].



X — остаток карбоновой кислоты

Изученный гомолитический ряд лактонов проявляет альтернирующую зависимость биокаталитического эффекта от числа метиленовых звеньев [100].

При рассмотрении экспериментальных данных проявления эффекта альтерниции, естественно, возникает вопрос о природе этого явления.

В свое время существовали теории остаточной валентности, чередующейся потребности в средстве, теория альтернирующей поляризации [133—136]. Однако эти теории были оставлены, т. к. не получили физического и химического обоснования. Наибольшее число работ связано с попытками объяснения эффекта альтерниции в твердом состоянии [137].

Некрасов связывает эффект альтерниции с существованием *цис*- и *транс*-изомерии, полагая при этом, что этот эффект должен проявляться в свойствах, связанных с твердым состоянием вещества [1]. Некоторое распространение получили взгляды, связывающие различия между членами гомологического ряда с гиперконъюгацией алкильных групп [138—141].

Ряд ученых полагает, что причиной существования эффекта являются различия во внутренней энергии гомологов [142, 143]. Китайгородский пишет: «Существуют различия физико-химических свойств между четными и нечетными парафинами». Мюллер правильно указал, что причина этого явления кроется в структуре самой цепи, имея в виду различную симметрию четных и нечетных молекул [144]. Основные положения «теории упаковки» сформулированы Китайгородским и его школой [144, 145, 147], а также в работах [146, 148]. Фешин и Воронков объясняют альтерницию в частотах ЯКР органических соединений геминальными взаимодействиями метиленовых групп в молекулах. По мнению этих авторов, отчетливое альтернирование тех или иных свойств наблюдается только в случае плоской зигзагообразной углеродной цепи  $(\text{CH}_2)_n$ , реализующейся лишь в твердом состоянии [61, 149].

Залукаев полагает, что эффект альтерниции связан только с различиями в энтропии между четными и нечетными членами гомологических рядов  $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$ . По мнению автора, у четных членов ряда  $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$  возможно перераспределение электронной плотности между связями таким образом, что они могут напоминать конъюгированные полиены. Эффект альтерниции, по мнению автора, возможен лишь в надмолекулярных образованиях—сольватных ассоциатах, молекулярных комплексах, хемосорбатах, клатратах и, конечно, в кристаллическом состоянии [150].

Рассмотрение известных случаев проявления альтернации показывает, что это явление зафиксировано в самых разнообразных свойствах соединений, в том числе химических свойствах. Особый интерес, по нашему мнению, вызывают реакции, которые в определенных условиях идут либо не идут в зависимости от четности-нечетности числа атомов углерода в заместителе. В настоящее время известна только одна такая реакция, но можно надеяться, что их число будет расти.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Некрасов Б. В. — ЖРФХО, 1928, т. 60, № 1, с. 19.
2. Bayer A. — Chem. Ber., 1877, Bd. 15, № 10, S. 1286.
3. Kraft F. — Chem. Ber., 1882, Bd. 15, № 12, S. 1711.
4. Общая органическая химия./Ред. Кочетков Н. К. — М., Химия, 1983, т. 1, с. 73.
5. Горбов А. И. — ЖРФХО, 1898, т. 30, № 3, с. 336.
6. Солоник В. А. — ЖРФХО, 1898, т. 30, № 8, с. 819.
7. Kawsermaker S. — Coors J. Res. trav. chim., 1952, vol. 71, p. 261.
8. Химический энциклопедический словарь. М., Советская энциклопедия, 1983.
9. Коршак В. В., Виноградова С. В. — Изв. АН СССР, ОХН, 1963, № 6, с. 1121.
10. Коршак В. В., Виноградова С. В., Беляков В. М. — Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 8, с. 1000.
11. Коршак В. В., Виноградова С. В. — ДАН СССР, 1953, т. 89, к. 1017.
12. Коршак В. В., Виноградова С. В., Власова Е. С. — ДАН СССР, 1954, т. 94, с. 61.
13. Коршак В. В., Виноградова С. В., Беляков В. М. — Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 6, с. 737.
14. Коршак В. В., Виноградова С. В. — Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 6, с. 746.
15. Виноградова С. В. — Исследование в области гетероцепных полиэфиров. Автореферат на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М., ИИЭОС, 1959.
16. Коршак В. В., Виноградова С. В., Власова Е. С. — Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 6, с. 1097.
17. Price R. C., Perry S. G. — Indian, J. Chem., 1968, vol. 23, p. 744.
18. Петров А. А. — Химия алканов. М., Наука, 1974, с. 14, 27.
19. Пагрикеев Г. А. — ЖФХ, 1979, т. 53, № 11, с. 2980.
20. Тиличев М. Д., Пешков В. П., Юганова С. А. — ЖОХ, 1951, т. 21, с. 1229.
21. Фрейдлин Г. Н. — Аليفатические дикарбоновые кислоты. М., Химия, 1978, с. 9.
22. Blach O. — Z. phys. Chem., 1905, Bd. 50, S. 43.
23. Breusch F. L., Ulusooy E. — Fette Seifen Anstrich, 1964, Bd. 66, S. 1.
24. Залукаев Л. П., Барсукова Л. Г., Алферова С. И. — Деп. ОНИИТЭХим № 791, ХП-Д80 от 11. 08. 80, Черкассы.
25. Залукаев Л. П., Коптева Н. И., Фролова В. В. — Деп. ОНИИТЭХим № 46, ХП-Д80 от 8.01.80, Черкассы.
26. Вигдергаус М. С., Сёмкин В. И. — ЖФХ, 1972, т. 46, № 4, с. 948.
27. Коршак В. В., Виноградова С. В., Власова Е. С. — Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 6, с. 1089.
28. Prelog V. — Bull. soc. chim. France, 1960, p. 1433.
29. Kaufmann N. P. — Analyse der Fette und Fettprodukte, Berlin, 1958, S. 305.
30. Тернер Р. Б. — Сб. «Теоретическая органическая химия». М., Химия, 1960, с. 253.
31. Залукаев Л. П., Воронков М. Г., Анохина И. К., Виенковская Д. Т., Пономарева Л. Ф., Михайлова Т. И., Можжев Г. М., Колкунова Г. С. — ДАН СССР, 1977, т. 233, № 1, с. 117.
32. Asai O., Kishita M., Kubo M. — J. Phys. Chem., 1959, vol. 63, p. 96.
33. Saccani L., Paoletti P., Del Reg. — J. Am. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 4062.
34. Внутреннее вращение молекул./Ред. Орвилл-Томаса В. Д. — М., Мир, 1977, с. 44.

35. Камрадзис А. Г., Лиепинь Я. Р., Янковска И. С., Страдынь Я. П. — Изв. АН Латв. ССР, Сер. хим., 1977, № 1, с. 69.
36. Gieseler G., Pflz E. — Chem. Ber., 1962, Bd. 95, №. 1, S. 96.
37. Geopalakrishna C. V. S. S. V., Harahadh C., Murty C. R. K. — Trans. Faraday Soc., 1957, vol. 63, №. 8, p. 1953.
38. Chandra S., Bahadur B. — J. chim. phys. et phys. chim. biol., 1973, vol. 70, №. 4, p. 605.
39. Wehrli M., Fichter R. — Helv. Phys. Acta, 1941, vol. 14, p. 189.
40. Беллами Л. — Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М., Химия, 1971, с. 38, 45, 247.
41. Кольрауи К. — Спектры комбинационного рассеивания. М., ИЛ, 1952, с. 186.
42. Худяков Л. П., Шереметьев Г. Д. — Сб. «Спектроскопия. Методы и применение». М., Наука, 1973, с. 242.
43. Тепляков П. А., Трусов В. В. — Изв. вузов, сер. физ., 1965, т. 3, с. 69.
44. Антипова Л. А., Фофонова Р. П., Морозова Ю. П. — Изв. вузов, сер. физ., 1973, № 11, с. 126.
45. Залукаев Л. П., Воробьева Р. П., Шмырева Ж. В., Олейникова Т. А. — ЖОХ, 1974, т. 44, № 5, с. 1141.
46. Шмырева Ж. В. — Новые данные по эффекту альтернации. Автореферат на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Воронеж, ВГУ, 1972.
47. Jouing A., Brini M. — Bull. soc. chim. France, 1964, №. 4, p. 693.
48. Залукаев Л. П., Воробьева Р. П., Олейникова Т. А., Шмырева Ж. В. — ЖПС, 1973, т. 19, с. 750.
49. Egland R. J., Ogren P. J., Willard J. E. — J. Phys. Chem., 1971, vol. 75, p. 467.
50. Petersen P. E. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 4180.
51. Frltz H., Logemann E., Schill G., Winkler T. — Chem. Ber., 1976, Bd. 109, S. 1258.
52. Дараган В. А. — ДАН СССР, 1977, т. 232, с. 114.
53. Сёлин Г. К. — ДАН СССР, 1964, т. 158, с. 1169.
54. Воронков М. Г., Гиллер С. А., Гончарова И. Н., Миронова Л. И., Фешин В. П. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1969, № 2, с. 250.
55. Воронков М. Г., Фешин В. П., Попова Э. П. — ТЭХ, 1971, т. 7, с. 40.
56. Воронков М. Г., Фешин В. П. — ТЭХ, 1971, т. 7, с. 444.
57. Воронков М. Г., Фешин В. П., Никольская А. Н., Никитин П. А., Левакова Е. П., Берестенников И. И., Волков А. Н. — ДАН СССР, 1973, т. 212, с. 618.
58. Фешин В. П., Воронков М. Г., Алиев И. А., Шахгельдиев М. А., Кулиев А. М., Романенко Л. С. — ЖОрХ, 1975, т. 12, с. 1040.
59. Фешин В. П., Воронков М. Г., Зуева Г. Я., Романенко Л. С., Липатова Г. В. — ДАН СССР, 1972, т. 232, с. 1370.
60. Фешин В. П., Хамаганова Л. Д., Воронков М. Г., Ясман Я. Б., Курамшин Р. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 569.
61. Фешин В. П., Хамаганова Л. Д., Воронков М. Г., Дубинская Э. Н., Комаров В. Г., Ясман Я. Б., Курамшин Р. А. — ЖОХ, 1982, т. 52, с. 1401.
62. Elser W., Pohlman J. L. W., Boyd P. R. — In Liquid Crystal. 3, Part. 2, London. 1972, p. 619.
63. Dave J. S., Kurlan G. — Indian J. Chem., 1973, vol. 11, №. 8, p. 833.
64. Pink D. A. — J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, № 6, p. 2533.
65. Van Meter J. P., Seidel A. K. — J. Org. Chem., 1975, vol. 40, p. 2998.
66. Gray G. W., Mosley A. — J. Chem. Soc. Perkin Trans, 11, 1976, p. 97.
67. Kresse H., Lücke K. H., Schmidt P., Demus D. — Z. phys. Chem. (DDR), 1977, Bd. 258, № 4, S. 785.
68. Болотин Б. М., Чернова Н. И., Зерюкина Л. С., Титова Н. В., Петрова Г. С. — Сб. «Жидкие кристаллы», Иваново, 1977, с. 113.
69. Ratna B. R., Shashidhar R. — J. Mol. Cryst. and Liq. Crystal., 1977, vol. 42 p. 185.
70. Yamamoto R., Ishihara S., Hayakawa S., Morimoto K. — Phys. Lett., 1977, vol. 40, №. 5, p. 414.

71. *Byron D. J., Lacey D., Wilson R. C.* — J. Mol. Cryst. and Liq. Crystal, 1978, vol. 45, p. 265.
72. *Болотин Б. М., Лосева М. В., Жданов С. И.* — Жидкие кристаллы. М., Химия, 1979, с. 9.
73. *Sadashiva B. K.* — J. Mol. Cryst. and Liq. Crystal., 1979, vol. 53, p. 253.
74. *Dave J. S., Kurlan G., Patel N., R.* — Indian J. Chem., 1980, vol. A19, p. 1161.
75. *Thaker N. N., Trivedi K. N.* — Indian J. Chem., 1981, vol. A20, d. 291.
76. *Maler W., Saupe A.* — Z. Naturforsch., 1957, Bd. 12a, № 8, S. 668.
77. *Maler W., Saupe A.* — Z. Naturforsch., 1959, Bd. 14a, S. 882.
78. *Wlygand C., Gabler R.* — J. pract. Chem., 1938, Bd. 151, S. 215.
79. Жидкие кристаллы./Ред. Жданов С. И. — М., Химия, 1979, с. 151.
80. *Takatsu H., Takeuchi K., Sato H.* — J. Mol. Cryst. and Liq. Crystal., 1983, vol. 100, p. 345.
81. *Kast W.* — Angew. Chem., 1955, vol. 67, p. 592.
82. *Yamamoto R., Ishihara S., Hayakawa S., Morimoto K.* — Phys. Lett., 1978, vol. A 69, № 4, p. 276.
83. *Lalanne J. R., Lematre B., Rouch J., Vaucamps C., Proutiere A.* — J. Chem. Phys., 1980, vol. 73, № 4, p. 1927.
84. *Plnes A. Ruben D. J., Allison S.* — Phys. Rev. Lett., 1974, vol. 33, № 17, p. 1002.
85. *Лобастова С. А., Сонин А. С., Чувыров А. Н.* — Кристаллография, 1978, т. 23, № 2, с. 327.
86. *Jeu W. H. de, van der Veen J., Goossens W. J. A.* — Solid State Commun., 1973, vol. 12, p. 405.
87. *Parnelx J. P., Chapoton A.* — Acta phys. pol. 1978, vol. A54, № 5, p. 667.
88. *Karat P. P., Madhusudana N. V.* — J. Mol. Cryst. and Liq. Crystal., 1976, vol. 36, № 1—2, p. 51.
89. *Залукаев Л. П., Шмырева Ж. В., Воробьева Р. П.* — Сб. «Электроника и химия в кардиологии». Воронеж, ВГУ, т. 61, вып. 4, с. 170.
90. *Залукаев Л. П., Шмырева Ж. В., Воробьева Р. П.* — ЖОХ, 1972, т. 42, с. 414.
91. *Anderson H. D., Hammick D. L.* — J. Chem. Soc., 1950, p. 1089.
92. *Комаров В. А.* — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 3683.
93. *Миншуткин Н. А.* — ЖРФХО, 1895, т. 27, с. 142.
94. *Bennett G. M., Mosses A. N.* — J. Chem. Soc., 1931, p. 2956.
95. *Conant J. B., Kirner W. R.* — J. Am. Chem. Soc., 1924, vol. 46, p. 232.
96. *Cardwell H. M. E., Kilner A. E. H.* — J. Chem. Soc., 1951, p. 2430.
97. *Gero A.* — J. Org. Chem., 1954, vol. 19, p. 1980.
98. *Залукаев Л. П., Пономарева Л. Ф., Можаяв Г. М.* — Деп. ВИНТИ, № 2119—75.
99. *Залукаев Л. П., Пономарев Ф. Г., Пономарева Л. Ф.* — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 983.
100. *Залукаев Л. П., Пономарева Л. Ф., Викин Б. П., Воробьева Р. П., Завражнов В. И., Мациковский Е. В., Охремчик С. А.* — Изв. вузов, сер. хим. технол., 1975, т. 18, с. 1846.
101. *Эвентова М. С., Борисов П. П., Чистякова М. В.* — Вестн. МГУ, 1955, № 8, с. 77.
102. *Эвентова, М. С., Борисов П. П., Чистякова М. В.* — Вестн. МГУ, сер. физ.-хим., 1957, № 3, с. 185.
103. *Кузнецов П. М., Иванов П. Г.* — Сб. Труды Ставропольского пединститута. Ставрополь, 1957, т. 11, с. 167.
104. *Прелог В.* — Перспективы развития органической химия. М. ИЛ, 1959, с. 8.
105. *Залукаев Л. П., Анохина И. К., Миттов О. Н., Ермолаева М. Г.* — ДАН СССР, т. 215, с. 103.
106. *Залукаев Л. П., Фасман А. Б., Анохина И. К., Миттов О. Н., Горохов А. П.* — ДАН СССР, 1975, тт. 221, с. 1089.
107. *Peterson P. E., Casey C., Tao E. V. P., Agtarap A., Thompson G.* — J. Am Chem. Soc., vol. 87, p. 5164.
108. *Анохина И. К.* — Электронные эффекты алкильных групп. Автореферат на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Воронеж, ВГУ, 1968.
109. *Розенгарт Е. В., Годына Е. И., Годовиков Н. Н.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, № 8, с. 1370.

110. *Bolton P. D., Jackson G. L.* — Aust. J. Chem., 1971, vol. 24, p. 969.
111. *Залукаев Л. П.* — ЖОрХ, 1976, т. 7, с. 1600.
112. *Zavolani D., Cociu F.* — Chem. Oil. and Romania, 1967, № 4, p. 37.
113. *Yamana T., Mizikami Y., Tsuji A., Yasuda Y., Masuda K.* — Chem. Pharm. Bull., 1972, vol. 20, p. 681.
114. *Филипов А. И.* — Щелочной гидролиз и некоторые физико-химические свойства амидов тетрагидрохинолинового ряда. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Воронеж, ВГУ, 1978.
115. *Bennett G. M., Reynolds F. M.* — J. Chem. Soc., 1935, p. 131.
116. *Okamoto K., Kita T., Shingu H.* — Bull. Chem. Japan, 1967, vol. 40, p. 1908.
117. *Афанасьев С. В.* — Обменные взаимодействия цис-транс-изомеризации азобензолов. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Воронеж, ВГУ, 1975.
118. *Schwarzenbach G., Zimmermann M., Prelog V.* — Helv. Chim. Acta, 1951, vol. 44, p. 1954.
119. *Fierens P., Verschelden P.* — Bull. Soc. chim. Belges, 1952, vol. 61, p. 427, p. 609.
120. *Johnson C. R., Bacon C. C., Rigau J. J.* — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 919.
121. Строение и таутомерные превращения  $\beta$ -декарбонильных соединений. Рига, Зинатне, 1977, с. 140.
122. *Kortüm J., Vogel W., Andrussov K.* — Pure Appl. Chem., 1961, vol. 1, p. 190.
123. *Grignon-Dubois M., Dunogues J., Calas R.* — Canad. J. Chem., 1980, vol. 58, p. 291.
124. *Fischer F., Schnelder W.* — Chem. Ber., 1920, Bd. 53, s. 922.
125. *Коршак В. В., Рогожин С. В.* — Изв. АН СССР, ОХН, 1952, с. 531.
126. *Афферова С. И., Кудряцева Г. А., Залукаев Л. П., Парнес Э. П.* — ЖОрХ, 1982, т. 18, с. 1261.
127. *Залукаев Л. П.* — Обменные взаимодействия в органической химии. Воронеж, ВГУ, 1974.
128. *Залукаев Л. П., Анохина И. К., Аверьякова И. А.* — ДАН СССР, 1968, т. 181, с. 103.
129. *Магидсон О. Ю.* — ЖОХ, 1934, т. 4, с. 253.
130. *Магидсон О. Ю.* — ЖОХ, 1935, т. 5, с. 1506.
131. *Карер П.* — Курс органической химии. М., Госхимиздат, 1962, с. 242.
132. *Ноффе И.* — Очерки изысканий химикотерапевтических веществ. Л., 1948, с. 38.
133. *Flärschelm B.* — Chem. Ber., 1906, Bd. 39, s. 2015.
134. *Cuy E. J.* — J. Am. Chem. Soc., 1910, vol. 42, p. 503.
135. *Falk K. G., Nelson J. M.* — J. Am. Chem. Soc., 1910; vol. 32, p. 1637.
136. *Lucas H. J., Jameson A. Y.* — J. Am. Chem. Soc., 1924, vol. 46, p. 2475.
137. *Уэструм Э., Мак-Каллаф Д.* — Физика и химия твердого состояния органических соединений. М., Мир, 1967, с. 64.
138. *Mulliken R. S., Rieke C. A., Brown W. G.* — J. Am. Chem. Soc., 1941, vol. 63, p. 41.
139. *Morrison J. D., Robertson J. M.* — J. Chem. Soc., 1949, p. 980, 987, 1001.
140. *Дьюар М. Дж. С.* — Сверхпроводимость. М., Мир, 1965.
141. *Cardwell H. M. E., Kilner A. E. H.* — J. Chem. Soc., 1951, p. 2430.
142. *Никифоров В. К., Корольков И. И.* — ЖОХ, 1937, т. 7, с. 2139.
143. *Обреимов И. В.* — Ж. экпер. теор. физики, 1949, т. 19, с. 396.
144. *Китайгородский А. И.* — Молекулярные кристаллы. М., Наука, 1971, с. 61.
145. *Китайгородский А. И., Мнюх Ю. В., Нечитайло Н. А.* — Кристаллография, 1958, т. 3, с. 298.
146. *Мнюх Ю. В.* — ЖСХ, 1960, т. 1, с. 3, 370.
147. *Китайгородский А. И., Мнюх Ю. В.* — ДАН СССР, 1958, т. 121, с. 291.
148. *Sydov E.* — Acta Chem. Scand., 1955, vol. 9, p. 1685.
149. *Фешин В. П., Воронков М. Г.* — ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 1166.
150. *Залукаев Л. П.* — Деп. ОНИИТЭХим, № 236°0, Д-80 от 29. 3. 80, Черкассы.