

**ИОННО-ПАРНАЯ ВЕРСИЯ ТАУТОМЕРИИ И РЕАКЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТИ 3-МЕТИЛПИРАЗОЛА**

**А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН, Г. В. АСРАТЯН, А. Г. ПЕТРОСЯН,
К. А. ПЕТРОСЯН и Г. А. ПАНОСЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 8 VII 2005

Исследовано взаимодействие хлористого, бромистого и иодистого бензила с так называемым 3(5)-метилпиразолом. На основании изменения соотношения изомерных 1-бензил-3-метил- и 1-бензил-5-метилпиразолов сделан вывод о том, что их предшественником является именно 3-метилпиразол.

Библ. ссылок 26.

Так называемый 3(5)-метилпиразол (т.е. соединения 1 и 2) получается взаимодействием гидразина с диацетиленом. Он стал промышленно доступным и предметом многочисленных исследований после того, как для очистки крекингowego ацетилена от диацетилена стал использоваться гидразин [1]. Однако, несмотря на это, до сих пор нет ясности в истинном его строении. По одним данным, он индивидуальное соединение и является 3-метилпиразолом [2] (например, по данным ПМР протоны этого соединения проявляются в виде синглетных пиков от каждого из четырех типов протона единой молекулы), а по другим, – смесью таутомерных 3- и 5-метилпиразолов [1,3-5].

Такая неопределенность о строении молекулы не противоречит классическим представлениям [6-9], но не ионно-парной версии механизмов органических реакций [10-18], согласно которым, даже небольшие изменения в строении молекулы разительно отражаются на хемо-, регио- и стереохимии молекулы. Иначе говоря, считается нереальным, чтобы два далеко не одинаковых по электронным характеристикам соединения обнаруживали совершенно одинаковые спектроскопические свойства.

В связи с этим возникает ряд вопросов, ответы на которые могут пролить некоторый свет на проблему в целом: насколько обоснованно допущение о том,

что атомы водорода 3- и 5-метилпиразолов испытывают столь сходное (по ПМР спектрам – одинаковые) дезэкранирующее влияние гетероцикла? Если так называемый 3(5)-пиразол на самом деле является смесью региоизомеров (таутомерных форм), то который из них доминирующий или становится предшественником основного продукта алкилирования? Возможно ли найти экспериментальное доказательство того, что это одно или два соединения?

Ответ на первый вопрос становится ясным при сравнении спектральных характеристик ряда 1-замещенных 3- и 5-метилпиразолов [3-5]. Оказывается, дезэкранирующее влияние атомов углерода и азота этих молекул настолько существенно, что наличие в реакционной среде соответствующих им базовых молекул (водородистых соединений **1** и **2**) и невозможность их детекции ПМР спектроскопически кажется маловероятным. Например, метильные протоны 1-алкил-5-диметилпиразола обнаруживаются на 0,1-0,3 м.д. в более слабом поле, чем 1-алкил-3-диметилпиразола. Следовательно, факт отсутствия признаков второго изомера (3- или 5-метилпиразола) – очевидный признак того, что смесь пиразолов, которая образуется при алкилировании исходного 3(5)-метилпиразола, имеет единый предшественник. Вопрос лишь в том, является ли это соединение 3- или 5-метилпиразолом (соответственно соединением **1** и **2**)?

Как нам кажется, эту задачу нам удалось решить. Выяснилось, что предшественник обоих продуктов алкилирования на самом деле является 3-метилпиразол **1**.

Надо отметить, что решение задачи такой сложности на базе классических представлений органической химии [6-9] практически невозможно. Поэтому искомую информацию мы выявили путем учета некоторых положений обобщенной ионно-парной версии механизмов органических реакций [10-20]. Это чисто электронная версия механизмов органических реакций, которая создает принципиально новые предпосылки для выявления и решения проблем теории и синтеза, в том числе таких, которые не под силу ни для одного подхода современной органической химии.

Продemonстрируем эти возможные подходы еще раз к случаю уточнения строения предшественника региоизомерных молекул **3** и **4**, которые могли зарождаться при алкилировании как 3-, так и 5-метилпиразола **1** и **2**.

Начнем решение проблемы с оценки электронодонорной силы (электронодонорной емкости) атомов азота субстрата (метилпиразолов **1** и **2**), а соответственно и величин сил противодействия, оказываемых атомами, непосредственно связанными с этими центрами молекул (схема 1). Формально это сумма ионных характеров связей, индуцирующихся атомами друг на друга – со знаком минус на более электроотрицательных атомах азота связей C-N и N-H и со знаком плюс – на более электроположительных атомах (в данном случае, на атомах углерода и водорода). Для азометинного азота это (в первом приближении) сумма ионных характеров двух связей C=N ($2 \times 0,49 = 0,98$), а для аминного азота связи C-N-H, – одной связи C-N (0,49) и одной – N-H (0,84), т. е.

0,49+0,84=1,33 е.и.х. Более конкретно, для атома азота группировки C=N это минус 0,98, а для азота группировки C-N-H – минус 1,33 е.и.х.

Таким образом выясняется, что аминный атом азота группировки C-N-H обоих изомеров пиразола **1** и **2** наделен большей электронодонорностью (-0,49-0,84=-1,33 е.и.х.) и большим противодействующим эффектом со стороны углерода и водорода (всего +1,33 е.и.х.), чем иминный (соответственно -0,49х2=-0,98 е.и.х.) и +0,98 е.и.х. Видимо, поэтому протоны метильной группы 5-метилпиразола проявляются в более слабом поле (из-за их близости к атому азота, имеющего большую электронную емкость – 1,33 е.и.х.), чем аналогичные протоны 3-метилпиразола, дезэкранирующая сила которого всего -0,98 е.и.х.

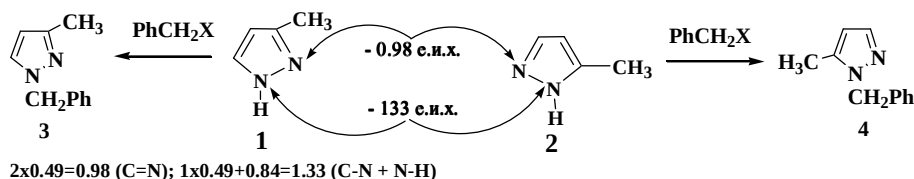
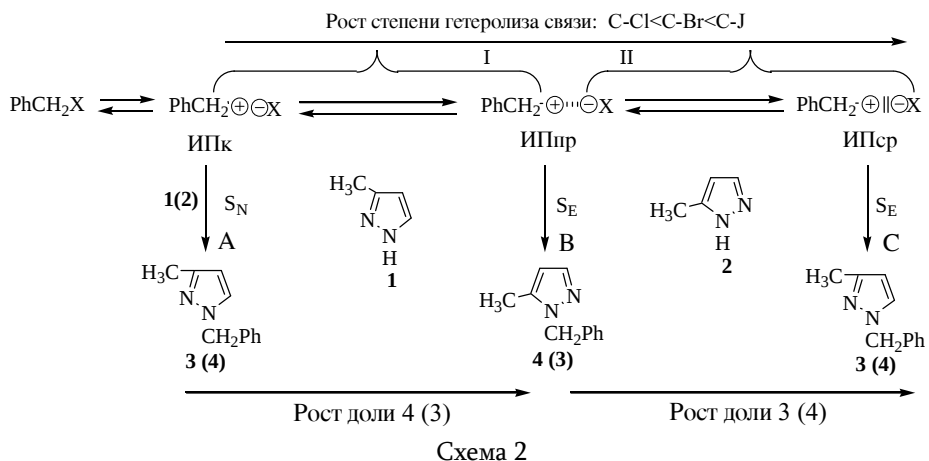


Схема 1

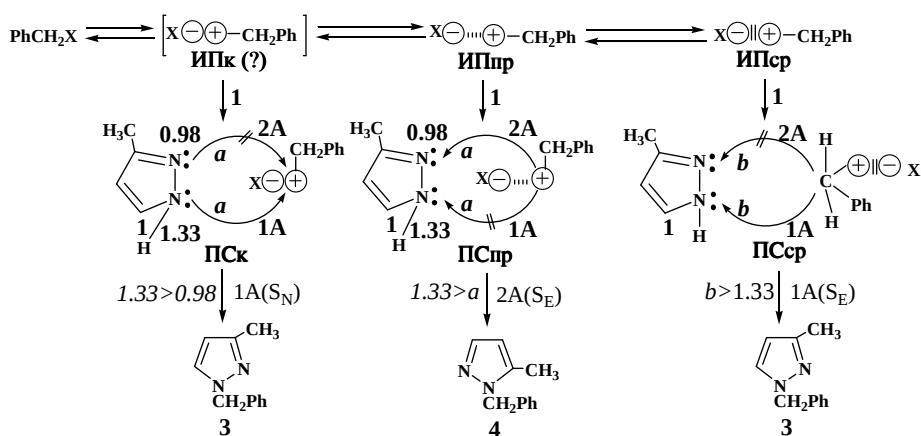
Следующий шаг – оценка электрофильных свойств будущих реагентов (электрофилов) реакции, в результате действия которых из субстрата **1** (и/или **2**) происходит образование смеси 1-бензил-3- и 1-бензил-5-метилпиразола **3** и **4**. Эту задачу мы упростили путем использования ряда бензилгалогенидов PhCH₂X (где X – Cl, Br, J), у которых легкость гетеролиза связи C-X, а следовательно, и доля электрофильных ионных пар бензилгалогенидов растет в последовательности: C-Cl<C-Br<C-J. Это обстоятельство позволяет решить два важных аспекта задачи. Один из них – определение закономерности (если таковая существует) влияния величины силы сродства электрофильных ионных пар на региохимию субстрата (в данном случае, молекул – 3- или 5-метилпиразола **1** и **2**), второй – наличие или отсутствие другого изомера метилпиразола в этом продукте реакции диацетилена с гидразином.

Действительно, если бы 1-бензил-3- и 1-бензил-5-метилпиразолы **3** и **4** образовывались из соответствующих им пиразолов **1** и **2** по классической схеме замещения, то соотношение продуктов реакции не должно было зависеть от типа применяемого бензилгалогенида (схема 1). Совершенно иную ситуацию предсказывает теория [10-20] для взаимодействия, в котором предшественник продуктов алкилирования **3** и **4** – индивидуальная молекула (метилпиразол **1** или **2**). В этом случае взаимодействие метилпиразола с ионными парами бензилгалогенидов, свойства и соотношение которых изменяются в зависимости от типа галогена, должно было привести к изменению соотношения алкилатов **3** и **4**. Обусловлено это тем, что любая замена нуклеофуга сопровождается изменением не только соотношения реагирующих по различным механизмам частиц [(соотношения ИПк:(ИПпр+ИПср)], но и соотношения электрофильных ионных пар бензилгалогенидов (соотношения ИПпр:ИПср).

В частности, ожидается (схема 2), что в указанном ряду галогенидов произойдет рост доли продукта превращения более, а в обратном направлении – менее электрофильной ионной пары (ИПср и ИПпр, соответственно). Если дополнительно к этому учтем также зависимость региохимии реакции от силы сродства реагента, то станет возможным также предсказание направления того изменения региохимии реакции, что может происходить при переходе от хлористого к бромистому и иодистому бензилам. Это по три пути (А, В и С) превращения для каждого из пиразолов **1** и **2** (на схеме приводится реакция только с изомером **1**) с участием трех типов ионных пар: реакции ионной пары ИПк (путь А), наделенной нуклеофильно-контролирующей реакционной способностью и двух электрофильных ионных пар ИПпр и ИПср (пути В и С), зарождающихся по бензильной связи C-галоген (превращения $1 + \text{ИПк} \rightarrow 3 \leftarrow 1 + \text{ИПср}$ и $1 + \text{ИПпр} \rightarrow 4$). Аналогичная ситуация возникает при рассмотрении реакции пиразола **2**. Разница лишь в том, что в этом случае ИПк и ИПср могут фиксировать уже строение исходной молекулы **2** (таутомера **1**), а ИПпр – ее региоизомера ($2 + \text{ИПк} \rightarrow 4 \leftarrow 2 + \text{ИПср}$ и $2 + \text{ИПпр} \rightarrow 3$). В поведении молекул **1** и **2** роднит то, что электродефицитные центры ИПк и ИПср бензилгалогенидов фиксируются у более, а ИПпр – у менее электронодонорных центров субстрата [18]. Такое различие обеспечивается тем (схема 3), что независимо от силы сродства электрофила, атака реагента (ИПпр или ИПср) первоначально направляется на более электронодонорный центр субстрата (взаимодействия 1А). Соответственно в нуклеофильной (S_N) реакции всегда доминирующей становится атака атома азота, наделенного большей нуклеофильной силой (поскольку 1,33 больше, чем 0,98 е.и.х.). Такое правило региохимии обусловлено тем, что (как сказано выше) не каждый контакт донора с акцептором завершается образованием химической связи, а лишь тот из них, в котором имеется превосходство силы (*a* и *b*) сродства реагента над силами противодействия субстрата.



Поэтому после того, как обнаруживается, что сила сродства, например, ИПпр бензилгалогенидов недостаточно велика для преодоления противодействия атомов субстрата (схема 3, ПСпр, взаимодействие 1А, неравенство $1,33 > a$), происходит изменение направления атаки (ПСпр, взаимодействия 2А взамен 1А) этой частицы на другой донорный центр этой или другой молекулы, пока не произойдет образование продукта с устойчивой химической связью (на схеме 3 это превращение ПСпр→4 по пути 2А). По этой версии менее электрофильная ИПпр бензилгалогенида может образовывать химическую связь с иминным азотом метилпиразола **1**, имеющего меньшую (0,98 е.и.х.), а более электрофильная ИПср – по аминному азоту, имеющему большую электронодонорную силу (1,33 е.и.х.). Иными словами, ИПср может фиксировать строение базовой молекулы (превращение **1**→ПСср→3 по пути 1А), а ИПпр – строение ее региоизомера (превращение **1**→ПС-1→4 по пути 2А). Очевидно, если предшественником продуктов реакции является не пиразол **1**, а пиразол **2** (на этой схеме 3 он не приведен), то опять его строение будут фиксироваться уже ионными парами ИПср (и ИПк), приводя к образованию бензилпиразола **4**.



Где *a* - сила сродства ИПпр, имеющего фронтальное направление действия; *b* - сила сродства ИПср, имеющего антифронтальное направление действия. 1А - начало атаки ионных пар ИПпр и ИПср в ПС-1 и ПС-2; 2А - атака (при переориентации) после установления неравенства $a < 1,33$.

Схема 3

Экспериментальная проверка предсказания теории выявила следующие факты. Во-первых, смесь пиразолов **3** и **4** образуется из всех трех бензилгалогенидов (X=Cl,Br,I). Во-вторых, всегда основным компонентом реакции становится 1-бензил-3-метилпиразол **3**, имеющий сильнополярные метильные протоны. В-третьих, при переходе от хлористого к бромистому и иодистому бензилам (т.е. параллельно степени гетеролиза связи С-галоген бензилгалогенидов: C-Cl < C-Br < C-I) происходит рост (1:2, 1:3 и 1:4) именно доли 1-бензилпиразола **3**. Это, очевидно, могло случиться только в двух случаях: если исходный пиразол имеет строение 5-метилпиразола **2**, а гетеролиз связи С-

галоген бензилгалогенидов ограничивался зарождением ионных пар ИПк и ИПпр или предшественник алкилатов **3** и **4** был 3-метилпиразол **1**, а гетеролиз связи С-галоген бензилгалогенидов развивается до зарождения ионных пар бензилгалогенидов ИПпр и ИПср.

Первый из этих вариантов механизма реакции полностью исключается по следующим соображениям. Во-первых, невозможно остановить гетеролиз даже вторичной связи С-Cl γ -хлоралкиловых эфиров (т.е. молекул, имеющих γ -акцепторную группу) на стадиях зарождения контактных ионных пар даже в сильнощелочных условиях [10]. Во-вторых, процесс гетеролиза, даже обычных галогеналканов (не говоря уже о бензилгалогенидах) легко (экзотермично) развивается до зарождения электрофильных ионных пар (в пределах – ИПср) [12,23]. Это значит, что остановить гетеролиз еще легче гетеролизующейся бензильной связи С-галоген на стадии зарождения ИПк будет еще более трудной задачей, чем у указанных выше галогеналканов. Следовательно, вариант образования метилпиразола **3** по схеме ИПк→**3** (на схеме 3 стадия зарождения такой частицы поставлена под сомнение) исключается. На это указывает и тот факт, что в естественном ряду бензилгалогенидов растет доля именно метилпиразола **3**, а не метилпиразола **4**. Это, очевидно, признак того, что реакция идет не в области зарождения ионных пар ИПк и ИПпр, а ИПпр и ИПср. Легко заметить, что если бы предшественником алкилатов **3** и **4** был не 3-, а 5-метилпиразол **2** (см. схему 2), то в указанном ряду бензилгалогенидов произошел бы рост не метилпиразола **3**, а метилпиразола **4** (см. схему 2).

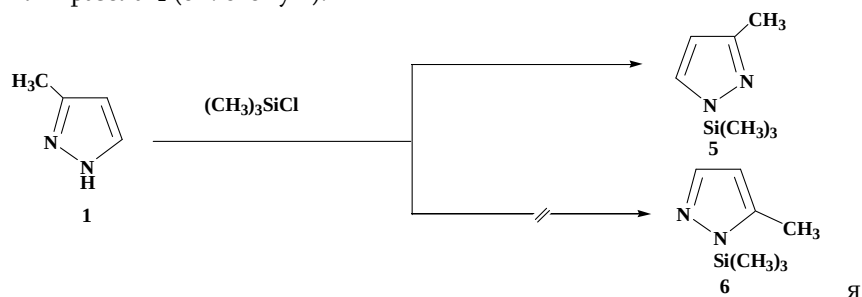


Схема 4

я

Подтверждающие этот вывод данные мы получили при исследовании региохимии реакции этого метилпиразола с триметилхлорсиланом, имеющим существенно более легко гетеролизующуюся связь электрофуг-нуклеофуг, чем связь С-галоген. Выяснилось, что в полном соответствии с предсказанием теории единственным продуктом превращения становится именно 1-(триметилсилил)-3-метилпиразол **3**, а не региоизомерный ему 1-(триметилсилил)-5-метилпиразол **4** (схема 4).

Строение пиразола **5** было доказано методом ЯМР с использованием методики NOESY. Как выяснилось, в этих спектрах был обнаружен слабый кросс-пик от протонов триметилсилильной группы и атомом водорода

пиразольного кольца в положении 5, что является очевидным признаком того, что продукту реакции соответствует соединение 5, но не 6.

Вывод очевидный: продукт реакции, который долгое время считался смесью 3- и 5-метилпиразолов (таутомеров), на самом деле является одним изомером и имеет строение 3-метилпиразола 1. Оказывается, региохимия этого соединения контролируется принципами, которые в общих чертах описаны ранее для металллических производных таутомерных форм альдегидов и кетонов Несмеяновым [24-26], хотя и в терминах, отличающихся от приведенных выше.

Как нам кажется, предложенная версия количественной характеристики сродств атомов реагента и субстрата открывает новые возможности как для понимания сути явления таутомерии, так и планирования высокорегииоселективных синтезов, в том числе на основе таутомерных молекул.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре "Mercury-300" с рабочей частотой 300 МГц на протонах в растворе $\text{DMCO-d}_4\text{-CCl}_4$, 1:3, внутренний стандарт – ТМС.

Взаимодействие бензилгалогенидов с 3(5)-метилпиразолом. Смесь 0,05 моля бензилгалогенида и 0,10 моля 3(5)-метилпиразола оставили стоять при комнатной температуре в течение 20 ч. Затем выделившуюся соль промыли водой, органический слой экстрагировали эфиром, высушили над сульфатом натрия и перегонкой выделили продукт реакции. Т.кип. 112-114/4 мм рт.ст. [1]. Выходы 1-бензилпиразолов из хлористого, бромистого и иодистого бензилов – 57, 60,5 и 66,6%, соответственно. ПМР спектр, δ , м.д.: 2,22 и 2,28 с (3H, CH_3), 5,22 и 5,24 с (2H, CH_2), 6,0 д (1H, $=\text{CH}$), 7,44 с (1H, $J=1,9$ Гц, $=\text{CH}$), 7,3 м (5H, C_6H_5), 7,4 д (1H, $J=1,9$ Гц, N-CH=). По данным ПМР спектроскопии, вещество состоит из смеси 1-бензил-3-метил- и 1-бензил-5-метилпиразолов 3 и 4, отличающихся химсдвигами метиленовых протонов бензильной группы, проявляющихся в виде синглетных пиков в области 5,22 и 5,24 м.д. Соотношение этих протонов 1:2, 1:3 и 1:4 для хлористого, бромистого и иодистого бензилов, соответственно.

Аналогичные результаты получаются в бензоле и при проведении реакции с участием эквимольных количеств пиразола, бензилгалогенидов и триэтиламина.

Взаимодействие триметилхлорсилана с 3(5)-метилпиразолом. К смеси 4,1 г (0,05 моля) 3(5)-метилпиразола и 7 мл триэтиламина в 14 мл бензола по каплям прибавили 6,3 мл (0,05 моля) триметилхлорсилана. Наблюдалась экзотермическая реакция. Охлаждали водой, выдержали смесь при комнатной температуре 2 ч, отфильтровали выделившуюся соль, промыли сухим бензолом. После отгонки бензола перегонкой выделили 3,4 г (44%) 1-триметилсилил-3-метилпиразола. Т. кип. 74-75°C/25 мм. ПМР спектр, γ , м.д.: 0,71 с (9H, CH_3) 2,21 с (3H, CH_3), 6,05 д (1H, $J=1,9$ Гц, $=\text{CH}$), 7,44 д (1H, $J=1,9$ Гц, $=\text{CH-N}$).

**3-ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼԻ ՏԱՌԻՏՈՄԵՐԻԱՅԻ ԵՎ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ
ԻՈՆԱ-ԶՈՒՅԳԱՅԻՆ ՎԱՐԿԱԾ**

**Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ,
Ա. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է այսպես կոչված 3(5)-մեթիլպիրազոլի բենզիլացման ռեակցիան բենզիլքլորիդով, բրոմիդով և յոդիդով: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայի արգասիք 1-բենզիլ-3-մեթիլ- և 1-բենզիլ-5-մեթիլպիրազոլների հարաբերությունների այն փոփոխությունը, որը նկատվում է բենզիլքլորիդից բրոմիդին և յոդիդին անցնելիս, վկայում է, որ այդ ակիլացման ելանյութը հատկապես 3-մեթիլպիրազոլն է և ոչ թե 5-մեթիլպիրազոլը կամ նրանց խառնուրդը:

**THE ION PAIR VERSION ON THE TAUTOMERY AND REACTIVITY
OF 3-METHYLPYRAZOLE**

**A. A. GEVORKYAN, A. S. ARAKELYAN, G. V. ASRATYAN, A. G. PETROSYAN,
K. H. PETROSYAN and G. A. PANOSYAN**

It is known, that the structure of so-called 3(5)-methylpyrazole, which is the reaction product of the diacetylene and hydrazine, is remained problematic. According to some data it has the structure of 3-methylpyrazole, though it may also be 5-methylpyrazole. Moreover, this uncertainty in the distinguishing of tautomeric molecules on the basis of organic chemistry common principles seem practically impossible. On this reason we tried to solve the mentioned problem with the help of the recent ion-pair version on the chemical reactivity.

According to this approach the regio-, chemo- and stereoselectivity of reactions depends on the relative force values (affinities) of reactants, estimated in the terms of the chemical bonds ionic characters, the atoms of which are involved in the given interaction. More exactly speaking the actual chemical affinity of atoms, incorporated into molecules are considered equal to charge values, estimated in the units of partial ionic characters of the bonds (u.i.c.), the atoms of which participate in the given interaction.

Therefore the relation was revealed, according to which the reagent attack initially is directed to the electron donor center of substrate, which has higher electron density. It believes that the reagent re-orientation to electron donating center of less electron density also is possible. However it occurs if the reagent affinity has less capacity, than for the substrate bond breaking is necessary.

On this reason in the reaction of pyrazole molecules 1 or 2 the reagent attack is directed namely to 1-nitrogen rather than 2-nitrogen atom of the 3- or 5-methylpyrazole molecule. Therefore after the initial attack the formation of the 1-alkylation (in this particular case-1-benzylation) product is occurred if only the reagent electrophilicity (affinity) is exceeded the electron donating properties of the substrate. On this reason we assume, that in the going from the benzyl chloride to benzyl bromide and iodide (in accordance with the cationic center electrophilicity increasing) the enhancement of the portion of the 1-benzyl-3-methylpyrazole is observed. In the consideration of these results in the light of ion-pair concept (Scheme 2), one can drew the following generalizations: if interaction occurs in the region of the generation of the spatial- and

solvate separated ion pairs, the reaction precursor may be namely the 3-methyl-, but not 5-methylpyrazole. Contrary if going from the benzyl chloride to benzyl bromide and iodide the inverted enhancement in the proportion 1-benzyl-3-methylpyrazole **3** and 1-benzyl-3-methylpyrazole **4** is observed, it means, that those precursor has the 5-methylpyrazole structure **2**. As it is possible to argue, that the benzylic C-halogen bond heterolysis impossible to be stopped in the stage of the intimate and spatially separated ion pairs (if reaction is occurred in the region I), it was believed, that the benzylated "methylpyrazole mixture" is generated namely from the 3-methylpyrazole.

In full accordance with this assumption in the interaction of this methylpyrazole (3-methylpyrazole) and trimethylchlorosilane the only product of reaction becomes namely 1-N(trimethylsilyl)-3-methylpyrazole (Noesy data controle). This means, that the observed results are in consonant with the general concept on the reactivity of tautomeric heteroorganic derivatives of aldehydes and ketones, described by Nesmeyanov et al. earlier. The only difference is the quantification, made in this paper instead of the generally accepted qualitative terms on the subject. On this reason it believes, that this atom affinity estimation of the reactants opens the new possibilities for the understanding of the tautomerism essence in a whole. This concerns the design and enhancement in the reactions selectivity made even on the basis of tautomeric forms of molecules.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г. // Арм. хим. ж., 1984, т. 37, №3, 153.
- [2] Aldrich Catalog Handbook of Fine Chemicals and Equipment. 2003-2004, p. 1281.
- [3] Атнарян О.С., Гавалян В.Б., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г. // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, №8, с. 496.
- [4] Мартиросян С.С., Атнарян О.С., Григорян Р.Т., Паносян Г.А., Киноян Ф.С., Асратян Г.В., Мацоян С.Г. // Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, №3, с. 95.
- [5] Атнарян О.С., Григорян А.Дж., Паносян Г.А., Мацоян С.Г. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №1-2, с. 102.
- [6] Марч Дж. Органическая химия, М., Мир, 1987, т. 1-4. March J. Advanced Organic Chemistry, 1994.
- [7] Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977.
- [8] Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. М., Химия, 1979.
- [9] Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия, М., Изд. МГУ, т. 1-4, 2005.
- [10] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Косян С.М. // ЖОрХ. 1987, т. 23, с. 1660.
- [11] Gevorgyan A.A., Arakelyan A.S., Cockerill A.F. // Tetrahedron, 1977, v. 53, p. 7947.
- [12] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А.Х. // ЖОХ, 2001, т. 71, с. 676.
- [13] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А. // ЖОХ, 2002, т. 72, с. 821.
- [14] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А. // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 136.
- [15] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н.Г., Есаян В.А. // ЖОрХ, 1999, т. 35, с. 315.
- [16] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Есаян В.А., Петросян К.А. // ЖОХ, 2000, т. 70, с. 1757.
- [17] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н. Г., Есаян В.А. // ЖОрХ, 1999, т. 35, вып. 2, с. 315.
- [18] Геворкян А.А., Аракелян А.С., Джанджулян Ж.Л., Микаелян А.Р., Петросян К.А., Паносян Г.А. // ЖОрХ, 2005, т. 41, №1, с. 134.

- [19] *Геворкян А.А., Петросян К.А., Аракелян А.С., Каннингем И.Д.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №1-2, с. 137.
- [20] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Джанджулян Ж.Л.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №3, с. 80.
- [21] *Полинг Л., Полинг П.* Химия, М., Мир, 1978.
- [22] *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. М., Химия, 1987.
- [23] Ионы и ионные пары в органических реакциях / под ред. М. Шварца. М., Мир, 1975, с. 424.
- [24] *Темникова Т.И.* Курс теоретических основ органической химии. Л., Химия, 1968, с. 527.
- [25] *Несмеянов А.Н., Сазонова В.А., Васильева Е.И.* // Изв. АН СССР, ОХН, 1952, с. 78.
- [26] *Несмеянов А.Н.* // Ученые записки МГУ. 1950, кн. 7, вып. 132, с. 5.