

УДК 547.552 : 542.97

Т. П. Кулишова, Е. И. Волкова

ВЛИЯНИЕ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИИ S_NAr . КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ДЕЙСТВИЯ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Ключевые слова: нуклеофильное ароматическое замещение, катализ, органические основания, полярный растворитель.

Рассмотрены известные в литературе механизмы влияния растворителей на ход реакций, протекающих по механизму S_NAr . Предлагались варианты возможных механизмов каталитического влияния полярных растворителей: SB-GA, сольватационный, «димерный» и циклический. Анализ данных показал в целом общность взглядов на роль растворителя в процессе – каталитический эффект, аналогичный действию нуклеофила и добавленного основания. Однако, есть и неоднозначность мнений авторов по деталям этого воздействия, а некоторые моменты являются спорными между авторами. Известными механизмами не всегда удается истолковать полученные экспериментальные данные. На основании известных механизмов была предложена альтернативная схема потоков реакции с участием молекул растворителя и добавленного основания, учитывающая равновероятное их существование. Проведен анализ общей кинетической схемы реакций активированных производных бензола с аминами при участии полярных апротонных растворителей и добавленных оснований. Сделан вывод о том, что действие растворителя и добавленного основания по своей каталитической природе аналогичны всегда. В виде ассоциатов с нуклеофилом они ускоряют процессы, в которых наиболее медленной является стадия образования промежуточных продуктов. В случае лимитирующей стадии распада σ -комплексов, они участвуют в каталитических процессах в виде свободных молекул. Действие нуклеофилов отличается от действия растворителя и добавленного основания. Молекулы нуклеофила проявляют каталитический эффект только на стадии распада промежуточных продуктов. При таких условиях все катализаторы действуют сходно - в виде свободных, не ассоциированных молекул. Проведенный анализ схемы позволил сделать вывод об ошибочности существовавшего взгляда на действие ассоциатов нуклеофила с растворителем в тех случаях, когда наблюдался катализ молекулами нуклеофила. Показано, что каталитический эффект растворителя может быть как на стадии распада интермедиатов, так и на стадии их образования. Влияние лимитирующей стадии процесса на механизм каталитического действия подтвердило имеющиеся экспериментальные данные. Дано обоснование наличия каталитических потоков основаниями с большей основностью, чем у нуклеофила для реакций со скоростью определяющей стадией образования цвиттер-иона. В отличие от случаев реакций, где наблюдался катализ нуклеофилом, был возможен и катализ другими основаниями с меньшей основностью, чем у нуклеофила.

Т. P. Kulishova, E. I. Volkova

EFFECTS OF APROTIC SOLVENTS ON S_NAr REACTIONS. CATALYTIC EFFECT OF POLAR SOLVENTS

Keywords: aromatic nucleophilic substitution, catalysis, organic bases, polar solvent.

The reported mechanisms of solvents' influence on reactions, proceeding by the S_NAr mechanism, are considered here. The variants of possible mechanisms of catalytic effect of polar solvents were proposed: SB-GA, solvation, "dimer" and cyclic. The data analysis showed a common ground of the solvent in the process – the catalytic effect similar to the nucleophil and additional base. However, there is also ambiguity of authors' opinions on details of this effect, and some points are controversial between the authors. It is not always possible to interpret the experimental data with known mechanisms. On the basis of available mechanisms, an alternative flow scheme of reaction with molecules of the solvent and additional base, taking into account the equal probability of their existence, was proposed. The analysis of the general kinetic scheme of reactions of activated benzene derivatives with amines, with polar aprotic solvents and additional bases, was carried out. It was concluded that the effect of the solvent and the additional base are always the same in their catalytic nature. Being in the form of nucleophilic associates, they accelerate processes where the slowest stage is formation of intermediate products. In the case of the limiting decomposition stage of σ -complexes, they participate in catalytic processes as free molecules. The effect of nucleophiles differs from the effect of the solvent and the additional base. Nucleophilic molecules show the catalytic effect only at the decomposition stage of intermediate products. Under such conditions, all catalysts act similarly - as free, non-associated molecules. The scheme analysis allowed drawing a conclusion of inaccuracy of previous view on the effect of nucleophile associates with the solvent in those cases where the catalysis by nucleophile molecules was observed. It was shown that the catalytic effect of the solvent can be both at the stage of intermediate decomposition, and at the stage of their formation. The impact of the limiting stage of the process on the mechanism of catalytic effect confirmed the available experimental data. The presence of catalytic flows by bases with greater basicity than that of nucleophil for reactions with speed determining the stage of formation of a zwitterion was established. As against the cases of reactions, where catalysis by nucleophiles was observed, the catalysis by other bases with lower basicity than that of nucleophile, was possible.

Введение

Взаимодействие активированных производных бензола с первичными аминами имеет широкое применение в промышленности: это и синтез красителей, взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов и пр. Поэтому изучение возможностей каталитического влияния на эти реакции является актуальным.

Известно [1, 2], что исходные реакции протекают по механизму нуклеофильного ароматического замещения, который включает в себя обратимое образование промежуточного σ -комплекса и дальнейший его мономолекулярный распад.

Многие реакции органического синтеза в определенных условиях катализируются различными органическими соединениями. К ним относятся соединения протодонорного характера, проявляющие кислотные свойства и образующие при отщеплении протон (фенол, спирты и т.д.), а также вещества, обладающие только электродонорной (протоноакцепторной) природой. К последней группе можно причислить третичные амины, гетероциклические азотистые основания, анионы кислот и их соли. Активность перечисленных протоноакцепторов часто совершенно по-разному проявляется в полярных и неполярных средах. Их роднит одно общее свойство – способность взаимодействовать свободной электронной парой с каким-либо положительно заряженным центром в катионе или полярном соединении. В качестве такого центра могут выступать протон или атом водорода, несущий положительный заряд и положительно заряженный атом углерода другого элемента, входящего в состав реагирующей молекулы. Таким образом, растворитель влияет, наряду с другими факторами (природа катализатора, уходящей группы, нуклеофила, активирующих групп) на скорость изучаемого типа реакций.

Влияние растворителя на реакции пикрилгалогенидов с аминами были изучены в [3-4], где была показана зависимость скорости реакции от полярности и поляризуемости среды.

$$\lg k = \lg k_0^e + Y \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + P \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1},$$

где ε - диэлектрическая постоянная растворителя,

n - поляризуемость, а Y - и P - чувствительности к соответствующим параметрам.

Более полные исследования влияния растворителя представлены в цикле работ [5-9] на примере реакций 1-фтор- и 1-хлор-2,4-динитробензолабензола с пиперидином. Были

изучены реакции в 23 растворителях (протонных и апротонных). В случае апротонных растворителей оказалась зависимость от параметра Рейнхарда ($E_T(30)$), а в случае протонной природы растворителя от параметров Свейна, учитывающих склонность к анионной и катионной сольватации

$$\lg k = \lg k_0 + mA + nB,$$

где A – склонность к анионной сольватации,

B – склонность к катионной сольватации,

m и n – чувствительность к этим параметрам.

В любом случае, фиксировалось влияние природы растворителя на скорость изучаемых процессов, причем в большую сторону при переходе от неполярного апротонного растворителя,

Обсуждался также специфический сольватационный основной механизм. Реализация этого механизма происходит в тех случаях, когда в роли основания выступает молекула растворителя, а схема его действия, по сути, схожа с действием добавленного основания, как механизм SB-GA (специфическое основание-общая кислота) [10]. Суть его заключается в том, что после образования промежуточного продукта основной катализатор атакует атом водорода, связанный с нуклеофилом в σ -комплексе, с образованием соединения, которое взаимодействует далее с водородосвязанным основанием BH^+ , а последнее электрофильно катализирует отщепление уходящей группы (рис. 1).

Однако в последние годы появились новые тенденции для трактовки механизмов этих процессов. Они предполагают атаку на субстрат ассоциата растворителя с нуклеофилом или другим основанием.

Так, при исследовании кинетики реакций между 1-галоген-2,4-динитробензолом (галоген = F, Cl) и анилином в толуоле, ацетоне, диметилсульфоксиде и в смеси толуол-ацетон, оказалось, что малые добавки ацетона к толуолу приводят к значительному увеличению скорости, намного превышающему сумму аддитивного вклада каждого растворителя исходя из диэлектрической проницаемости. Это оказалось неожиданным, исходя из классического эффекта дипольной среды. Все эти результаты были объяснены в рамках механизма «димерного нуклеофила», который предполагает атаку на субстрат димера нуклеофила [11].

Аналогичное исследование влияния добавки малых количеств акцепторного растворителя водородной связи ацетонитрила в среду бензола было проведено для реакций фенил-2,4,6-тринитрофенилового эфира с анинином и

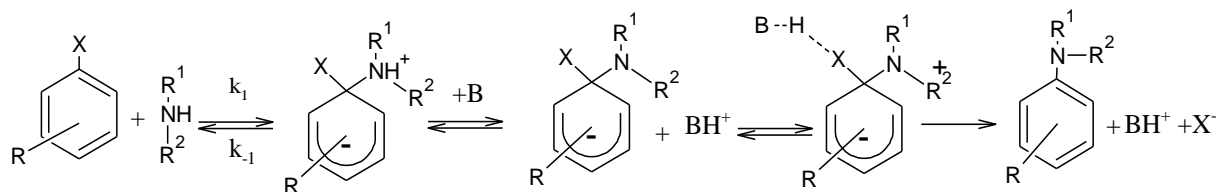


Рис. 1 - Схема каталитического действия оснований по механизму SB-GA

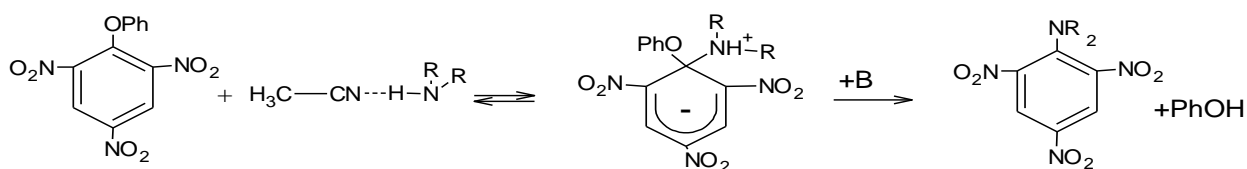


Рис. 2 - Схема действия полярного растворителя по «циклическому» механизму

циклогексиламином. Результаты привели к одинаковым эффектам в двух реакциях – непрерывное увеличение скорости с увеличением количества ацетонитрила и были интерпретированы как влияние взаимодействия амин-растворитель на нуклеофильность аминов. Это соответствовало ожиданиям авторов, основанных на эффектах для донорного растворителя водородной связи, метанола в тех же реакциях (рис.2) [12]. Таким образом, авторы предполагают образование ассоциатов нуклеофила с молекулами растворителя, которые атакуют субстрат, затем растворитель отщепляется и на образовавшийся σ - комплекс оказывают каталитическое воздействие молекулы нуклеофила. Хотя сами авторы используют ассоциаты на стадии образования σ -комплексов, они считают этот механизм ошибочным.

При соблюдении некоторого сходства подходов к представлению механизма действия растворителя, когда растворитель выступает в роли основного катализатора в ассоциированном виде с нуклеофилом, возникает ряд вопросов, на которые эти теории не дают ответов.

Если наблюдается катализ молекулами нуклеофила, это является критерием наиболее медленной стадии распада промежуточного продукта, а его образование происходит быстро. Почему авторы предполагают, что каталитическое

влияние растворителя происходит на первой стадии, проходящей быстро, а не на второй, более медленной?

Проведя анализ литературных данных, следует сделать вывод, что при наличии некоторых экспериментальных результатов по изучению реакций S_NAr , проходящих при активирующем действии растворителя, предлагаемые механизмы очень разнообразны и не всегда могут однозначно описать это влияние. Действие добавленного основания считается аналогичным действию нуклеофила, растворитель оказывает основное содействие реакционному процессу.

Целью данной работы является исследование влияния растворителей в качестве основных катализаторов реакций арилирования и определение специфики их каталитического эффекта.

Основная часть

Составим общую кинетическую схему (рис.3), допустив одновременное существование потоков реакции с участием субстрата (I), свободного нуклеофила (B), свободного основания (M), ассоциата нуклеофила с основанием (BM) и ассоциата нуклеофила с молекулами растворителя (BS).

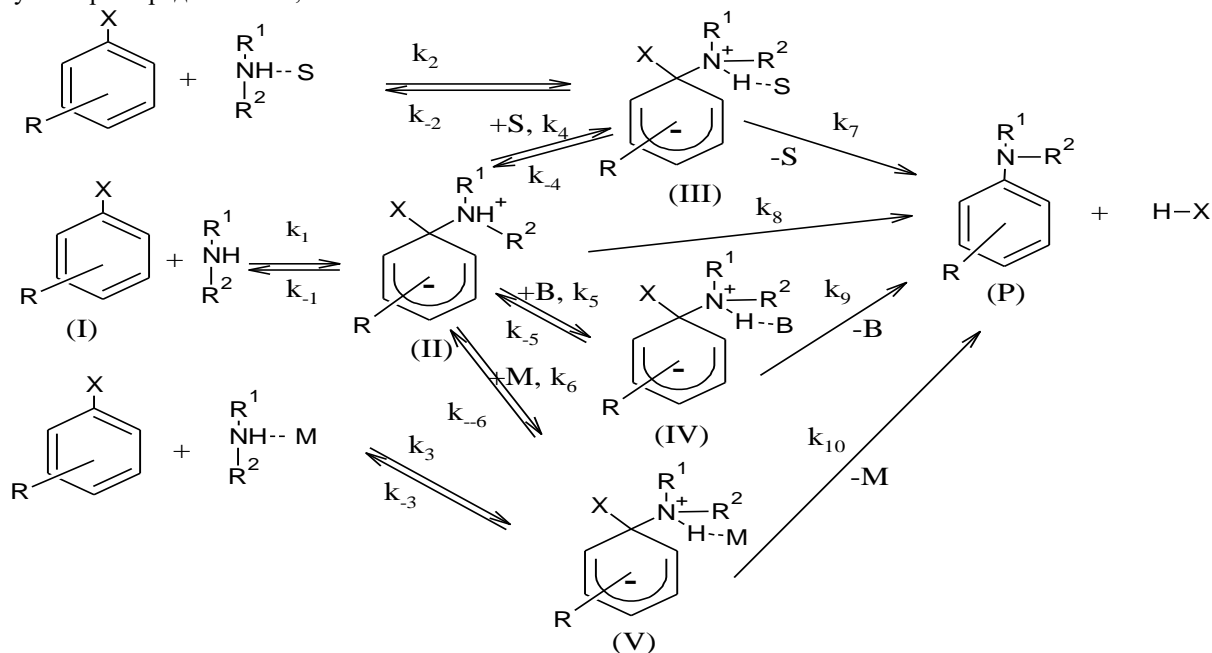


Рис. 3 - Общая схема равновероятного существования потоков с участием ассоциатов нуклеофила и свободных оснований

Атака на субстрат может быть осуществлена как нуклеофилом, так и его ассоциатами с основанием или растворителем, поэтому обозначим константы

равновесного образования этих ассоциатов K_M и K_S соответственно.



Проведем кинетический анализ этой схемы
Накопление продукта реакции (P) возможно по
четырем потокам

$$\frac{d[P]}{dt} = k_7[III] + k_8[II] + k_9[IV] + k_{10}[V]$$

Накопление промежуточных продуктов:

$$\frac{d[II]}{dt} = \left(k_1[I][B] + \frac{k_{-4}[III]}{[S]} + \frac{k_{-5}[IV]}{[B]} + \frac{k_{-6}[V]}{[M]} \right) - (k_{-1} + k_8 + k_4[S] + k_6[M] + k_5[B])[II]$$

$$\frac{d[III]}{dt} = (k_2K_S[I][B][S] + k_4[II][S]) - (k_{-2} + k_{-4} + k_7)[III]$$

$$\frac{d[IV]}{dt} = (k_5[II][B]) - (k_{-5} + k_9)[IV]$$

$$\frac{d[V]}{dt} = (k_3K_M[I][B][M] + k_6[II][M]) - (k_{-3} + k_{-6} + k_{10})[V]$$

Обозначим:

$$a = (k_{-1} + k_8 + k_4[S] + k_6[M] + k_5[B]),$$

$$b = (k_{-2} + k_{-4} + k_7),$$

$$d = (k_{-3} + k_{-6} + k_{10}),$$

$$c = (k_{-5} + k_9).$$

Тогда концентрации промежуточных продуктов
будут равны

$$[II] = \left(k_1[I][B] + \frac{k_{-4}[III]}{[S]} + \frac{k_{-5}[IV]}{[B]} + \frac{k_{-6}[V]}{[M]} \right) \frac{1}{a} \quad (1)$$

$$[III] = \frac{k_2K_S[I][B][S] + k_4[II][S]}{b} \quad (2)$$

$$[IV] = \frac{k_5[II][B]}{c} \quad (3)$$

$$[V] = \frac{(k_3K_M[I][B][M] + k_6[II][M])}{d} \quad (4)$$

Подставим (2-4) в (1)

$$[II] = \left(k_1[I][B] + \frac{k_{-4}(k_2K_S[I][B][S] + k_4[II][S])}{[S]b} + \frac{k_{-5}(k_5[II][B])}{[B]c} + \frac{k_{-6}(k_3K_M[I][B][M] + k_6[II][M])}{[M]d} \right) \frac{1}{a}$$

После умножения уравнения на a и приведения
подобных получаем:

$$[II]a = k_1[I][B] + \frac{k_{-4}[III]}{b} (k_2K_S + k_4[II]) + \frac{k_6k_{-6}[II]}{c} + (k_{-6}(k_3K_M[I][B] + k_6[II]) \frac{1}{d})$$

$$[II] \left(a - \frac{k_{-4}k_4}{b} - \frac{k_5k_{-5}}{c} - \frac{k_6k_{-6}}{d} \right) = k_1[I][B] + \frac{k_{-4}k_2K_S[I][B]}{b} + \frac{k_{-6}k_3K_M[I][B]}{d}$$

Обозначим $f = \left(a - \frac{k_{-4}k_4}{b} - \frac{k_5k_{-5}}{c} - \frac{k_6k_{-6}}{d} \right)$ и
выразим [II]

$$[II] = \frac{[I][B]}{f} \left(k_1 + \frac{k_2K_Sk_{-4}}{b} + \frac{k_{-6}k_3K_M}{d} \right) \quad (5)$$

Наблюдаемая константа скорости второго
порядка k_H , оцениваемая отношением $\frac{d[P]}{dt[I][B]}$,
будет иметь вклад соответствующих потоков

$$k_H(II) = \frac{k_8[II]}{[I][B]}, \quad k_H(III) = \frac{k_7[III]}{[I][B]},$$

$$k_H(IV) = \frac{k_9[IV]}{[I][B]}, \quad k_H(V) = \frac{k_{10}[V]}{[I][B]}$$

Обозначим $g = \left(k_1 + \frac{k_2K_Sk_{-4}}{b} + \frac{k_{-6}k_3K_M}{d} \right)$

$$k_H[II] = \frac{k_8[II]}{[I][B]} = \frac{k_8}{f} g \quad (6)$$

$$k_H[III] = \frac{k_7[III]}{[I][B]} = \frac{k_7[S]}{b} (k_2K_S + \frac{k_4}{f} g) \quad (7)$$

$$k_H[IV] = \frac{k_9[IV]}{[I][B]} = \frac{k_5k_9[B]}{c \cdot f} g \quad (8)$$

$$k_H[V] = \frac{k_{10}[V]}{[I][B]} = \frac{k_{10}[M]}{d} (k_3K_M + \frac{k_6}{f} g) \quad (9)$$

Без добавления в реакцию систему
основания $[M] = 0$, $k_H[V] = 0$

Проведем анализ выражений (6-9) при
различных скорости определяющих стадиях
процесса.

Для лимитирующей стадии образования σ -
комплексов должны выполняться условия:

$$k_7 \gg (k_{-2} + k_{-4}), \quad k_8 \gg (k_{-1} + k_4[S] + k_5[B]), \quad k_9 \gg k_{-5}$$

При соблюдении этих условий $a = k_8$, $b = k_7$,
 $c = k_9$, $f = k_8$, $g = k_1$ и выражения (6-9) примут
вид:

$$k_H(II) = k_1,$$

$$k_H(III) = k_2K_S[S]$$

$$k_H(IV) = \frac{k_5k_9[B]}{k_9k_8} k_1 \rightarrow 0 \text{ т.к. знаменатель больше}$$

числителя.

Итоговое значение для
 $k_H = k_H(II) + k_H(III) = k_1 + k_2K_S[S]$, что говорит
о наличии двух потоков – некаталитического и

катализируемого растворителем в качестве ассоциата с нуклеофилом. Катализа нуклеофилом нет, т.к. его самоассоциаты не обладают реакционной способностью. Таким образом, при лимитирующей стадии образования (II – IV), каталитическое действие растворителя должно осуществляться в качестве ассоциатов с нуклеофилом, наблюдаемая константа скорости может иметь только первый порядок по концентрации нуклеофила.

В случае наиболее медленной стадии распада (II–IV) должны соблюдаться условия:

$$k_{-1} \gg (k_4[S] + k_5[B] + k_8)$$

$$k_{-4} \gg (k_7 + k_{-2})$$

$$k_{-5} \gg k_9$$

Поскольку атака на субстрат может осуществляться двумя видами нуклеофилов – нуклеофилом В и ассоциатом BS, для этого варианта лимитирующей стадии наиболее реакционноспособным будет В вследствие меньших размеров, большей подвижности и больших диффузионных возможностей. Поэтому $k_1 \gg k_2K_1$, $k_4 \gg k_2$, тогда $a = k_{-1}$, $b = k_{-4}$, $c = k_9$, $f = k_{-4}$, $g = k_1$ и выражение для k_H примет вид

$$k_H = \frac{k_1 k_8}{k_{-1}} + \frac{k_4 k_1 k_7}{k_{-4} k_{-1}} [S] + \frac{k_5 k_1 k_9}{k_{-5} k_{-1}} [B]$$

Следовательно, для лимитирующей стадии распада промежуточного продукта реализуется основное каталитическое содействие со стороны растворителя и нуклеофила в неассоциированном виде только на стадии распада. Порядок наблюдаемой константы скорости реакции по

нуклеофилу может быть, как первый, так и второй в зависимости от протонакцепторной активности нуклеофила и растворителя.

Проведем аналогичный анализ при наличии в системе добавки основания М ($[M] \neq 0$). Для наиболее медленной стадии образования комплекса (II) будут работать условия

$$k_7 \gg (k_{-2} + k_{-4}),$$

$$k_8 \gg (k_{-1} + k_4[S] + k_5[B] + k_6[M]),$$

$$k_9 \gg k_{-5},$$

$$k_{10} \gg (k_{-3} + k_{-6})$$

Тогда $a = k_8$, $b = k_7$, $c = k_9$, $d = k_{10}$, $f = k_8$;

$g = k_1$ и выражение для k_H будет выглядеть

$$k_H = k_1 + k_2 K_S [S] + k_3 K_M [M]$$

Из последнего уравнения следует, что в этом случае должны существовать как некаталитический поток, так и два потока, катализируемые растворителем и добавленным основанием, причем, в ассоциированном виде с нуклеофилом, катализа нуклеофилом нет (рис. 4).

Для наиболее медленной стадии распада промежуточных продуктов накладываются условия

$$k_{-1} \gg (k_4[S] + k_5[B] + k_6[M] + k_8)$$

$$k_{-4} \gg (k_7 + k_{-2})$$

$$k_{-5} \gg k_9$$

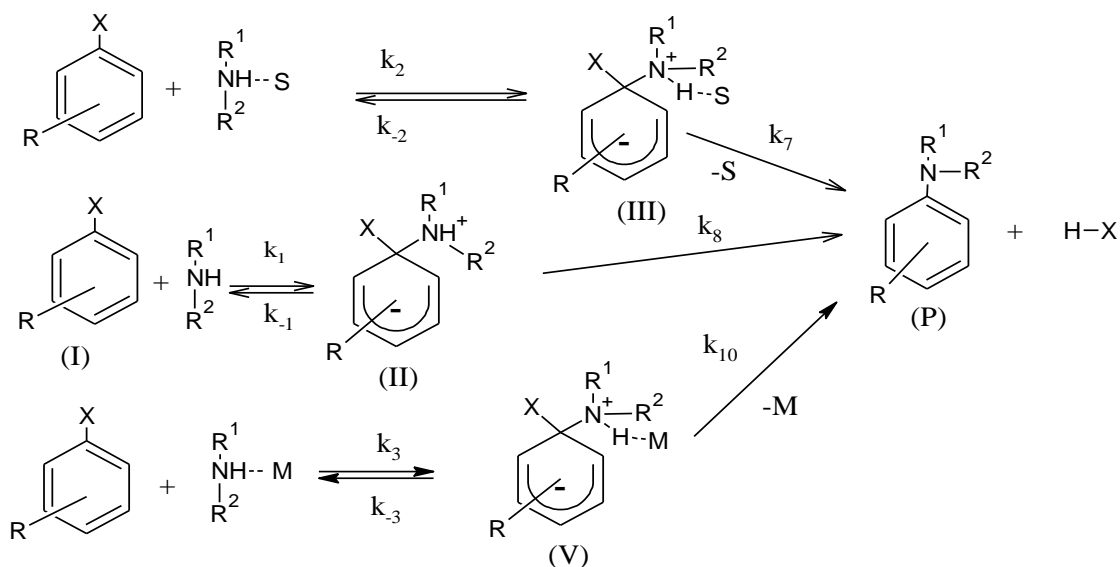


Рис. 4 - Схема потоков реакции при лимитирующей стадии образования σ -комплексов

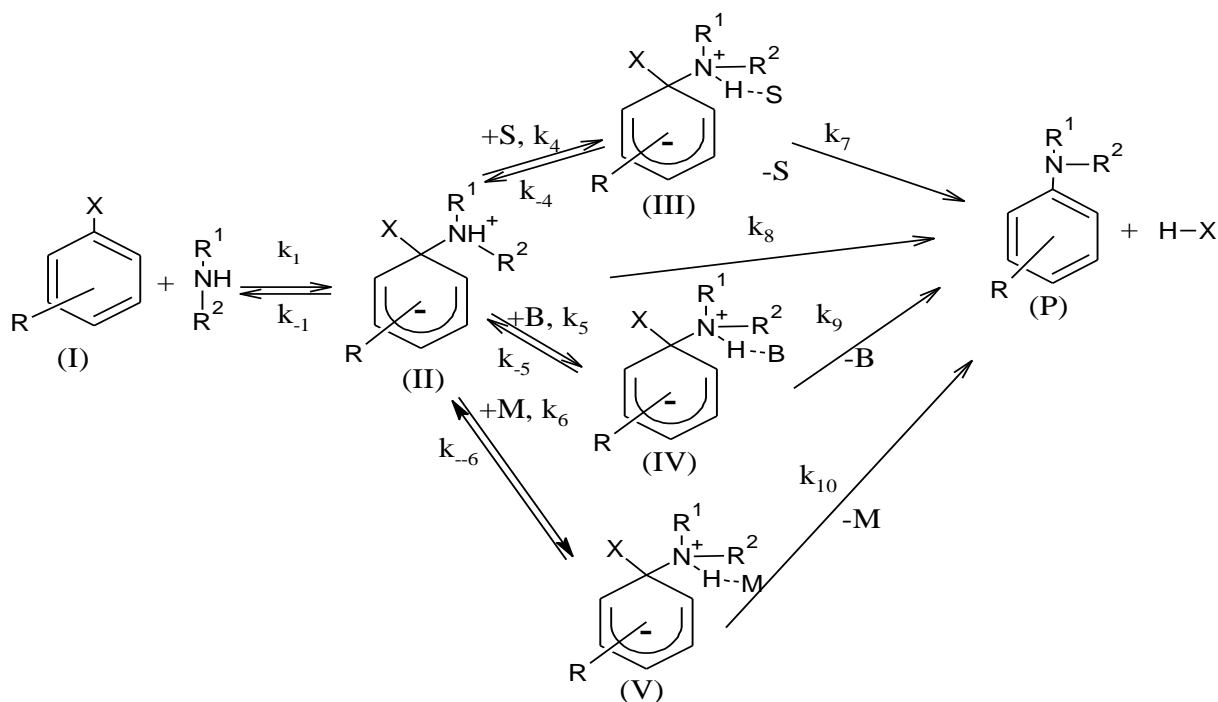


Рис. 5 - Схема потоков реакции при лимитирующей стадии распада σ - комплексов

$$k_{-6} \gg (k_{-3} + k_{10})$$

$$k_1 \gg (k_3 K_M)$$

$$k_1 \gg k_2 K_S$$

При соблюдении этих условий $a = k_{-1}$, $b = k_{-4}$,

$c = k_9$, $f = k_{-4}$, $g = k_1$ и выражение для k_H

примет вид

$$k_H = \frac{k_1 k_8}{k_{-1}} + \frac{k_4 k_1 k_7}{k_{-4} k_{-1}} [S] + \frac{k_5 k_1 k_9}{k_{-5} k_{-1}} [B] + \frac{k_6 k_1 k_{10}}{k_{-6} k_{-1}} [M]$$

Следовательно, при таких условиях может работать только катализ свободными основаниями – нуклеофилом В, растворителем S и добавленным основанием М (рис. 5).

Такой анализ позволяет объяснить, почему в полярных апротонных средах при отсутствии катализа молекулами нуклеофила чаще всего наблюдается катализ другими основаниями, но только теми, у которых основность в этой среде выше, чем у нуклеофила [13-16]. В этом случае наиболее медленной стадией процесса является образование промежуточных продуктов, поэтому реакция идет по схеме 4 и каталитическое действие оказывают добавленное основание и растворитель в виде ассоциатов с нуклеофилом.

Ассоциаты основания с основностью меньшей, чем у нуклеофила, будут проигрывать в борьбе за реакционный центр с ассоциатом BS, который будет активнее вследствие более высокой основности. Ассоциаты оснований с основностью большей, чем у нуклеофила, будут более конкурентно способными с ассоциатами BS и будут осуществлять совместную атаку на молекулы субстрата, обеспечивая сольватационно каталитический поток и поток, катализируемый основанием в виде ассоциатов с нуклеофилом.

Для случая нуклеофилов со слабой основностью наиболее медленной может быть стадия распада промежуточных продуктов. Поэтому процесс будет идти по схеме 5 и может наблюдаться катализ не только молекулами нуклеофила, но и другими основаниями в неассоциированном виде. Это согласуется с экспериментальными данными работы [17].

Выводы

Анализ общей кинетической схемы реакций активированных производных бензола с аминами в полярных апротонных средах позволяет сделать вывод о том, что действие растворителя и добавленного основания по своей каталитической природе всегда аналогичны. В отличие от нуклеофилов, которые по каталитическому действию проявляют сходство с растворителем и добавленным основанием только для наиболее медленной стадии распада промежуточных продуктов, когда все вещества действуют в виде свободных, не ассоциированных молекул. Проведенный анализ схемы позволил сделать вывод об ошибочности существовавшего взгляда на действие ассоциатов нуклеофила с растворителем в тех случаях, когда наблюдался катализ молекулами нуклеофила. Показано, что каталитический эффект растворителя может быть как на стадии распада интермедиатов, так и на стадии их образования.

Влияние лимитирующей стадии процесса на механизм каталитического действия подтвердило имеющиеся экспериментальные данные. Дано обоснование наличия каталитических потоков основаниями с большей основностью, чем у нуклеофила для реакций со скоростью определяющей стадией образования цвиттер-иона. В отличие от случаев реакций, где наблюдался катализ

нуклеофилом, был возможен и катализ другими основаниями с меньшей основностью, чем у нуклеофила.

Литература

1. M. R. Crampton, *Organic Reaction Mechanisms*, Canada: John Wiley & Sons, Inc., 217-271 (2013).
2. J. Hirst, *J. Phys. Org. Chem.*, **2**, 98–120 (1994).
3. Г. Д. Тицкий, А. Е. Шумейко, *Укр. хим. журн.*, **44**, 11, 1197-1201 (1978).
4. И. А. Коппель, Б. И. Истомина Б.И., *Реакц. способн. орган. соедин.*, **8**, 1, 291-295 (1971).
5. P. M. E. Mancini, R. D. Martinez, L. R. Vottero, *Journal of Organic Chemistry*, **48**, 2, 153-158 (1983).
6. N. S. Nudelman, R. D. Martinez, P. M. E. Mancini, L. R. Vottero, *An.Soc. Cient. Argent.*, **1-6**, 27-36 (1981).
7. P. M. E. Mancini, R. D. Martinez, L. D. Vottero, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.II*, **4**, 1133-1138 (1984).
8. R. D. Martinez, P. M. E. Mancini, L. R. Vottero, N. S. Nudelman, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.II*, **9**, 1427-1431 (1986).
9. N. S. Nudelman, P. M. E. Mancini, R. D. Martinez, L. R. Vottero, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.II*, **8**, 951-954 (1987).
10. P. M. Mancini, G. G Fortunato, L. R. Vottero, *J. Phys. Org. Chem.*, **18**, 4, 336–346 (2005).
11. C. E. Alvaro, N. S. Nudelman, *ARKIVOC R. Rossi and E. Riveda*, (x), 95-106 (2003).
12. O. Banjoko, I. Babatunde *Tetrahedron*, **61**, 33, 8035-8040 (2005).
13. B. Buncel, W. Eggiman, *J.Amer.Chem.Soc.* **99**, 18, 5953-5964 (1977).
14. E. Buncel, W. Eggiman, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.II*, **7**, 673-677 (1978).
15. E. Buncel, C. Innis, I. Onyido, *J.Org.Chem.* **51**, 19, 3680-3606 (1986).
16. P. В. Визгерт, С. Г. Шейко, Т. П. Кулишова, *Журнал орг. химии*, **25**, 1735-1739 (1989).
17. T. O. Bamcole, J. Hirst, I. Onyido, *J.Chem.Soc. Perkin Trans. II.*, **8**, 883-893 (1982).

© **Т. П. Кулишова** – кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет», e-mail: trk2006@mail.ru, тел.:+38 (062) 301-03-21; **Е. И. Волкова** - кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет», e-mail: a.volkov@mail.ru, тел.:+38 (062) 301-09-63.

© **T. P. Kulishova** - Cand. Sci.(Chem.), Assistant Professor, Docent of the Department of General Chemistry, Donetsk National Technical University, Donetsk; **E. I. Volkova** - Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Docent of the Department of General Chemistry, Donetsk National Technical University, Donetsk.