

## ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 543.544

О.М. Верста-Ядлош

### Синтез солей 3,4-диметилхінолінію: 1. Методи одержання хінолінів (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

У роботі розглянуто методи синтезу четвертинних солей хінолінію, які привели до розробки нового методу синтезу четвертинних солей 3-метиллепідинію. Четвертинні солі хінолінію є важливими потенційними протимікробними, антивірусними та біологічно-активними препаратами.

**Ключові слова:** хінолін, акридин, піридин, четвертинні солі хінолінію, фуран, пірол.

O.M. Versta-Yadlosh

### Synthesis 3,4-Dimethylguinolinum Salts: 1. Methods of Obtaining of Quinolines (Review)

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The paper describes methods for the synthesis of quaternary salts quinoline that led to the development of a new method of synthesis of quaternary salts of 3-methyllepidyniu. Quaternary salts quinoline is important potential antimicrobial, antiviral and biologically active agents.

**Key words:** quinoline, acridine, pyridine, quaternary salts quinoline, furan, pyrrole.

*Стаття поступила до редакції 22.05.2014; прийнята до друку 25.12.2014.*

## Вступ

XXI століття ознаменувалось зростанням зацікавленості до вивчення біологічної активності хінолінію і його заміщених сполук. Добре відомі роботи науковців Івано-Франківська та Чернівців, котрі синтезували і виявили високі протимікробні властивості цих сполук. О.А. Бражко, М.П. Завгороднім та іншими науковцями Запорізького університету було синтезовано потенційні біорегулятори на основі 2-феніл-6-заміщених-4-тіохінолінів [1]. У Київському національному університеті вивчали можливість використання хіноліну у складі комплексів з силікагелем. Хінолін вперше був виділений Рунге із природної сировини кам'яновугільної смоли в 1834 р. [1]. Через деякий час Жерар [4] отримав хінолін під час перегонки алкалоїду цинхоніну [2]. Синтетичним шляхом вперше Вільямсом був отриманий не хінолін, а його похідне N-метилхінолінійодид, нагріванням йодометану з хіноліном.

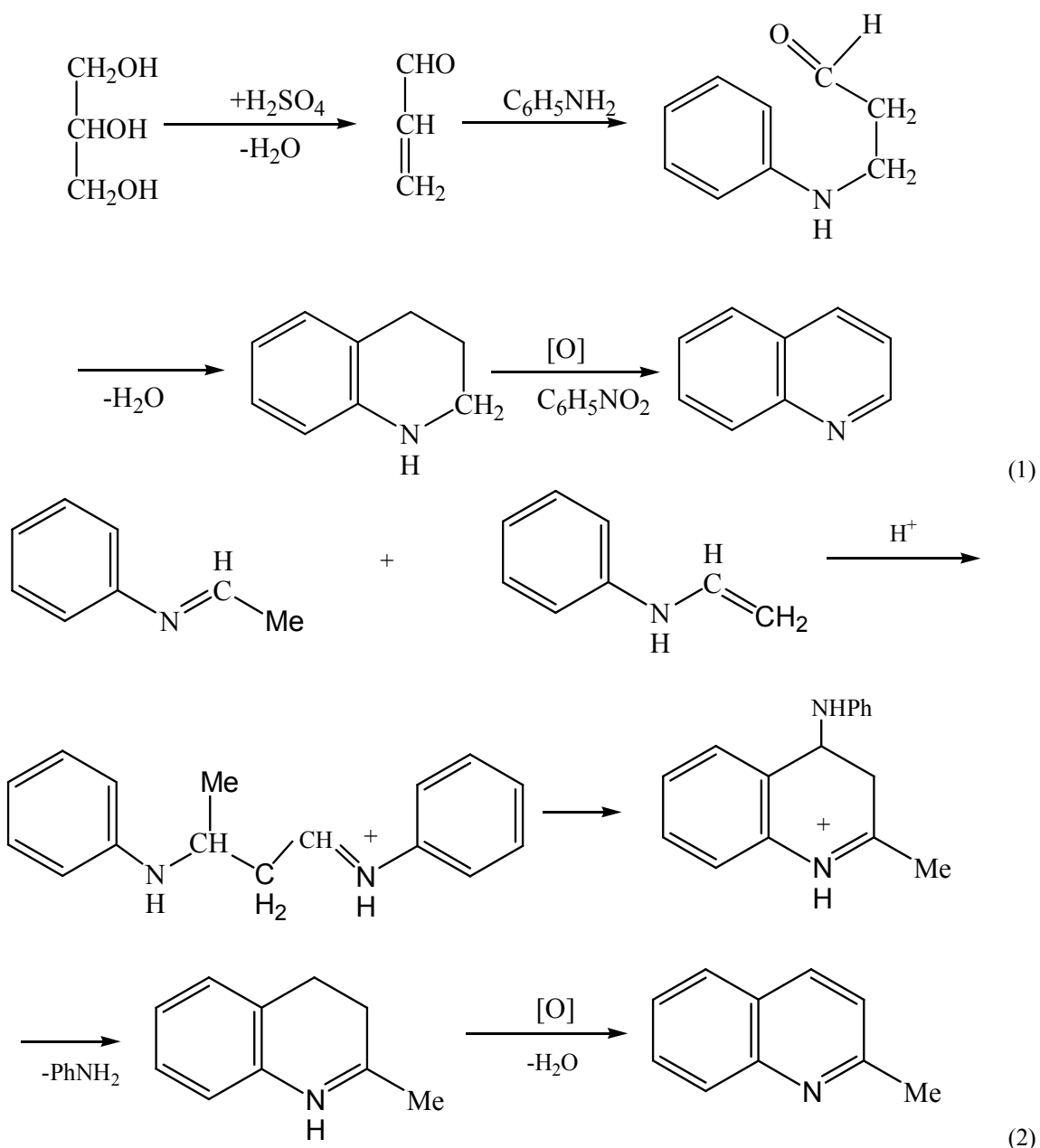
## I. Реакція Скраупа

Основоположником синтетичного шляху одержання хіноліну являється Скрауп [3]. У 1880 р. ним був отриманий хінолін під час нагрівання з гліцирином у присутності сульфатної кислоти. Синтез Скраупа детально вивчений авторами [4-7]: встановлена стадія утворення акролеїну, взаємодія його із аніліном і стадія утворення інтермедіату реакції І-ариламіноальдегіду. Реакція Скраупа може бути представлена за схемою (1).

Механізм реакції Скраупа вивчали Б.А. Ардашев [8], С.І. Каневська [9] та інші автори [10, 11].

## II. Реакція Дебнера-Міллера

У 1881 р. Дебнер і Міллер [12], замінивши гліцерин у реакції Скраупа ацетальдегідом, одержали хінальдин. Автори [12] вважали, що із двох молекул ацетальдегіду утворюються кротоновий



альдегід, котрий далі вступає в реакцію з ароматичним аміном за реакцією Міхаєля [12], при цьому відбувається замикання циклу з подальшим окисненням до хіноліну. За результатами досліджень можна вважати, що утворення хінолінового циклу відбувається в результаті конденсації двох молекул шифової основи, одну з яких зображають в енаміновій формі, а другу – електрофільну – в альдіміновій [9] (2).

Оксидником у реакції (2) є сполука, що розчинна у воді – метанітробензолсульфо кислота (60-70)%. Вихід продукту реакції вищий порівняно із реакцією Скраупа.

### III. Реакція Бейєра

Бейєр [14] із аніліну і ацетону, в якому були домішки метилацеталу, отримав хінолінову осно-

ву – 2,4-диметилхінолін. Пізніше Енглєром і Рімом [15] із ацетону та аніліну теж було одержано ту ж хінолінову основу. Структуру хінолінової основи Бейєр вивчав методом окиснення [16]. Одержані при цьому лепідинкарбонові кислоти мали метильну групу в  $\alpha$ -положенні і карбоксильну в  $\gamma$ -положенні піридинового циклу; або карбоксильну в  $\alpha$ -положенні і метильну в  $\gamma$ -положенні. Власне цим він довів, що одержаний ним продукт – це  $\alpha,\gamma$ -диметилхінолін. Через рік Бейєром були одержані продукти конденсації аніліну, формальдегіду та ацетону – цинхолепідин; аніліну та ацетальдегіду –  $\alpha,\gamma$ -диметилхінолін; аніліну, ацетальдегіду та ацетофенону –  $\alpha$ -метил- $\gamma$ -фенілхінолін. Бейєр вважав, що кінцевим продуктом конденсації альдегіду та кетону є ненасичений кетон. Це припущення підтверджується тим, що непрямим шляхом під час взаємодії ацетону і хлорзаміщеного

кетону [16] утворюється ненасичений кетон, який взаємодіє з ароматичним аміном, утворюючи шифову основу, а далі під дією оксидника відбувається циклізація і утворення хінолінового циклу.

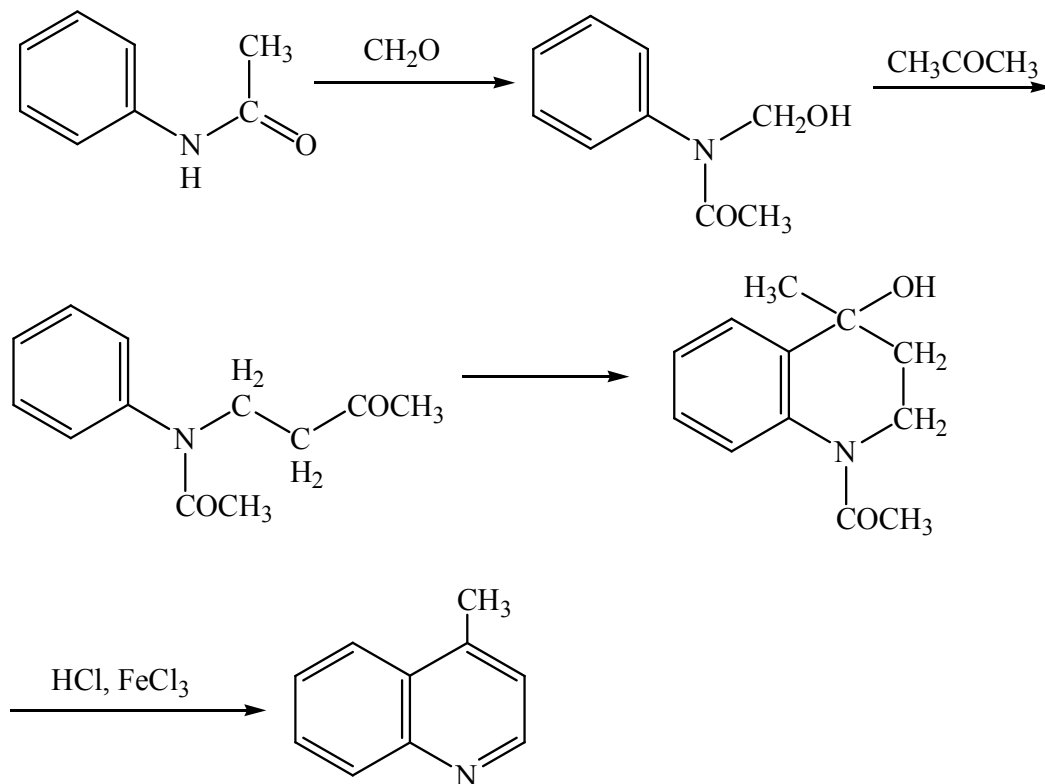
Отже, в синтезі Бейера можна одержати 2,4-дизамінені хіноліни. Дослідження Бейера були продовжені іншими вченими. Так, в 1912 р. Пікте і Мізнер [17] під час нагрівання анізидину, ацетону, метилалю у присутності хлоридної кислоти одержали 6-метоксилепідин. Під час заміни анізидину на паратолуїдин Мікешка [18] одержав 6-метиллепідин, а з пара-фенетидину – 6-етоксилепідин. Відомо, що Бейер одержав 4-метилхінолін з виходом 3% [14, 16]. Пікте і Мізнер не змогли одержати 6-метиллепідин з виходом, вище за 4%, а Мікешка одержав лепідин з виходом 4,2%. Низький вихід лепідину і його заміщених у реакції Бейера, а також складний метод виділення і очистки продуктів реакції стали причиною того, що на деякий час припинились дослідження в цьому напрямку. Тільки в 1949 р. Вавречка [19] одержав лепідин з виходом 20% під час взаємодії 1,3-дихлорбутену-2 з аніліном у присутності сульфатної кислоти і ферум (III) хлориду. В 1954 р. Б.А. Ардашев і Б.І. Тертов [20-30] використали метод Бейера для одержання лепідину. Було встановлено, що головною причиною низьких виходів лепідину є висока активність формальдегіду, що дає низку побічних продуктів. Автори [20-30] довели, що добавка солі аміну збільшує вихід хінолінової основи на 50%. Вони вважають, що проміжними продуктами в реакції Бейера є амінокетони, котрі утворюють нестійкі продукти з

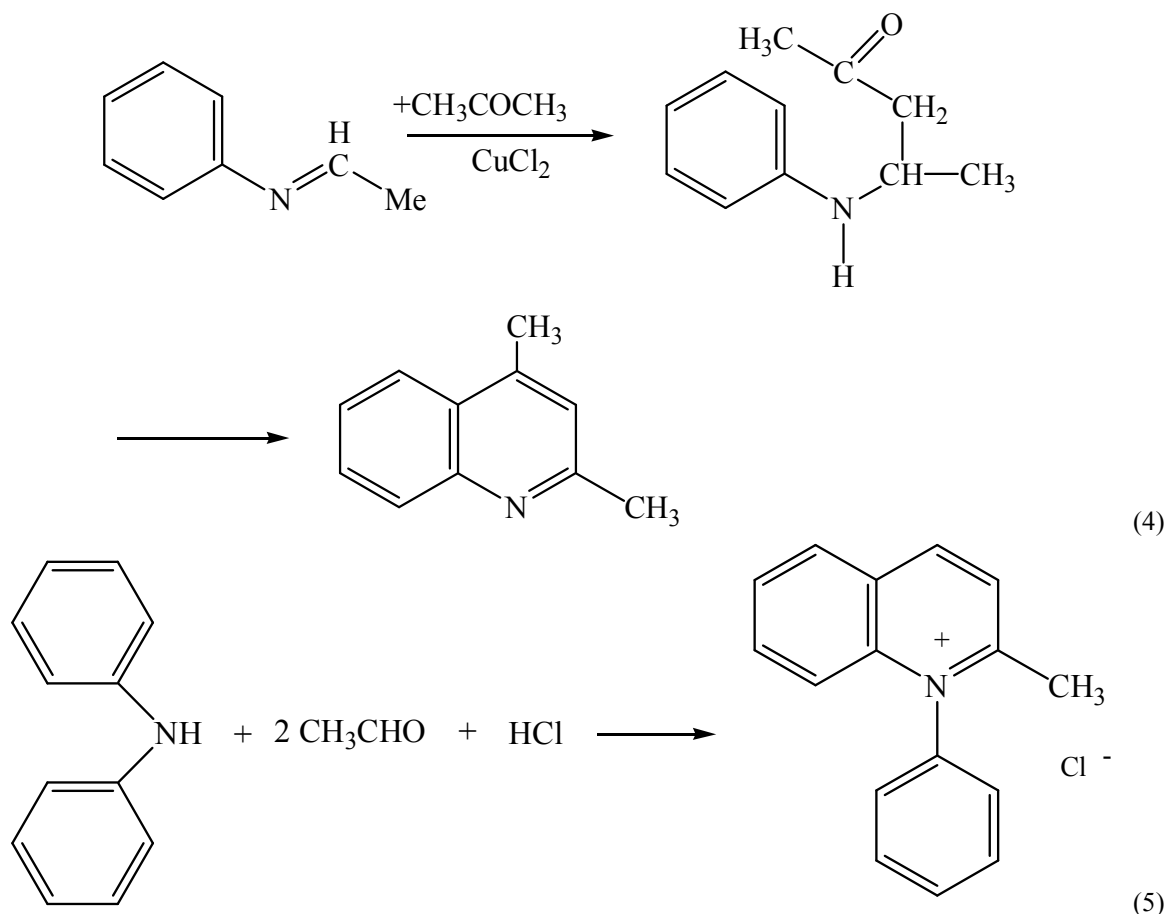
ариламінами. Ці сполуки, розкладаючись, циклізуються, утворюючи хіноліновий цикл [21].

З метою зменшення активності атомів водню ароматичного ряду, автори [23-25] вводять у синтез ацетильовані аміни. Б.А. Ардашев, Б.І. Тертов, Е.Ш. Коган [20-30] одержали похідні хіноліну з більш високим виходом порівняно із методикою Бейера, а саме 19-33%. Перебіг реакції під час використання ацетаніліну автори зображають схемою (3).

#### IV. Реакція Козлова

Широко висвітлена циклізація амінів у хінолінові сполуки в роботах М.С. Козлова з співавторами [31-48]. Вперше реакцію каталітичної конденсації ацетилену з аніліном вивчав М.С. Козлов [40]. Він довів, що під час пропускання ацетилену над алюміній оксидом за 633-693°K утворюються індол, хінальдин і лепідин, проте механізм реакції не вивчений. У ряді швейцарських патентів [42, 43] вказується, що під час взаємодії аніліну з ацетиленом утворюється смола, з якої можна одержувати лаки. М.С. Козлов із співавторами детально вивчили цю реакцію, використовуючи, як каталізатор, солі міді та ртуті [44-48]. Як основний продукт реакції були одержані високомолекулярні ароматичні основи, близькі за властивостями до діетиліденових основ Екштейна-Ебнера, які під час нагрівання розкладаються з утворенням метильованих хінолінів. М.С. Козлов розглядає моноетиліденанілін, як хімічний аналог ацетальдегіду,





а його перетворення в етиліденову основу, як реакцію, подібну до альдольної конденсації. Моноетиліденова похідна вступає у взаємодію з карбонільними сполуками, тому авторами була проведена конденсація первинних ароматичних амінів з ацетиленом у середовищі ацетону. Під час взаємодії моноетиліденової основи з ацетоном, було виділено 2,4-диметилхінолін. Схема реакції наведена в [44] (4).

Як каталізатори в цьому синтезі використовуються галогеніди міді і ртуті. Така реакція була проведена за участю аніліну, толуїдинів, *n*-анізидину і  $\alpha$ -нафтиламінів з отриманням похідних 2,4-диметилхіноліну [31-47]. М.С. Козлов та Г.П. Коротишева розробили новий метод синтезу лепідину, який здійснюється в одну стадію – взаємодією аніліну з вінілацетиленом у присутності хлориду ртуті [48]. У 1969 р. М.С. Козлов описав новий метод синтезу бензо[*f*]хіноліну [37]. На першій стадії відбувається приєднання молекули кетону до шифової основи з утворенням  $\beta$ -ариламінокетону, а в другій стадії утворений  $\beta$ -ариламінокетон циклізується до похідного хіноліну. М.С. Козловим та співавторами синтезовано гетероциклізацією ариліден-6-хінолінамінів з ацетофенонами в присутності кислотного каталізатора ряд нових похідних 1,3-диарил-4,7-фенантролінів [46].

М.С. Козловим досліджено гетероциклізацію етилметилкетону з бензиліден-2-нафтиламіном і *n*-нітробензиліден-2-нафтиламіном. У першому

випадку був одержаний продукт 1,2-диметил-3-фенілбензо[*f*]хінолін, а в другому – суміш двох можливих ізомерів – 1,2-диметил-3-(*n*-нітрофеніл)-бензо[*f*]хінолін і 1-етил-3-(*n*-нітрофеніл)-бензо[*f*]хінолін [41].

Одним із побічних процесів у реакції Бейсра є пара-амінометилування вихідного аміну [54]. Ацетальдегід реагує із вторинними ароматичними амінами за схемою (5).

## V. Вторинні аміни в синтезі хінолінових похідних

Г.Т. Пілюгін вперше поширив реакцію Дебнера-Міллера на вторинні аміни. В результаті проведених експериментів одержано ряд *N*-арилчетвертинних солей хінолінових сполук з метильною групою в положенні 2-хінолінового ядра [49-51]. Г.Т. Пілюгін одержував четвертинні хінальдінієві солі нагріванням вторинних ароматичних амінів з альдегідами, а потім замість альдегіду використовував вінілбутиловий етер, який у процесі реакції розкладається з виділенням ацетальдегіду [52-54]. Реакцію проводили в запаяних ампулах у середовищі діоксану. В результаті синтезу був виділений хінальдінійодфенілат [53]. За реакцією Бейера для вторинних ароматичних амінів Б.М. Гуцуляком та Г.Т. Пілюгіним розроблено загальний метод одержання 1-ариллепідінієвих солей [55]. Експери-

ментальні дослідження привели до висновку, що одним із оптимальних співвідношень синтезу є 5-10-кратний надлишок кетону та еквімолярне співвідношення вторинного ароматичного аміну та формальдегіду [54-59]. Наявність нітробензолу збільшує вихід четвертинної солі хінолінію [54]. Г.Т. Пілюгін та Б.М. Гуцуляк, вивчаючи продукти цього синтезу, встановили, що одним із побічних процесів у реакції Бейера є пара-амінометилування вихідного аміну [54].

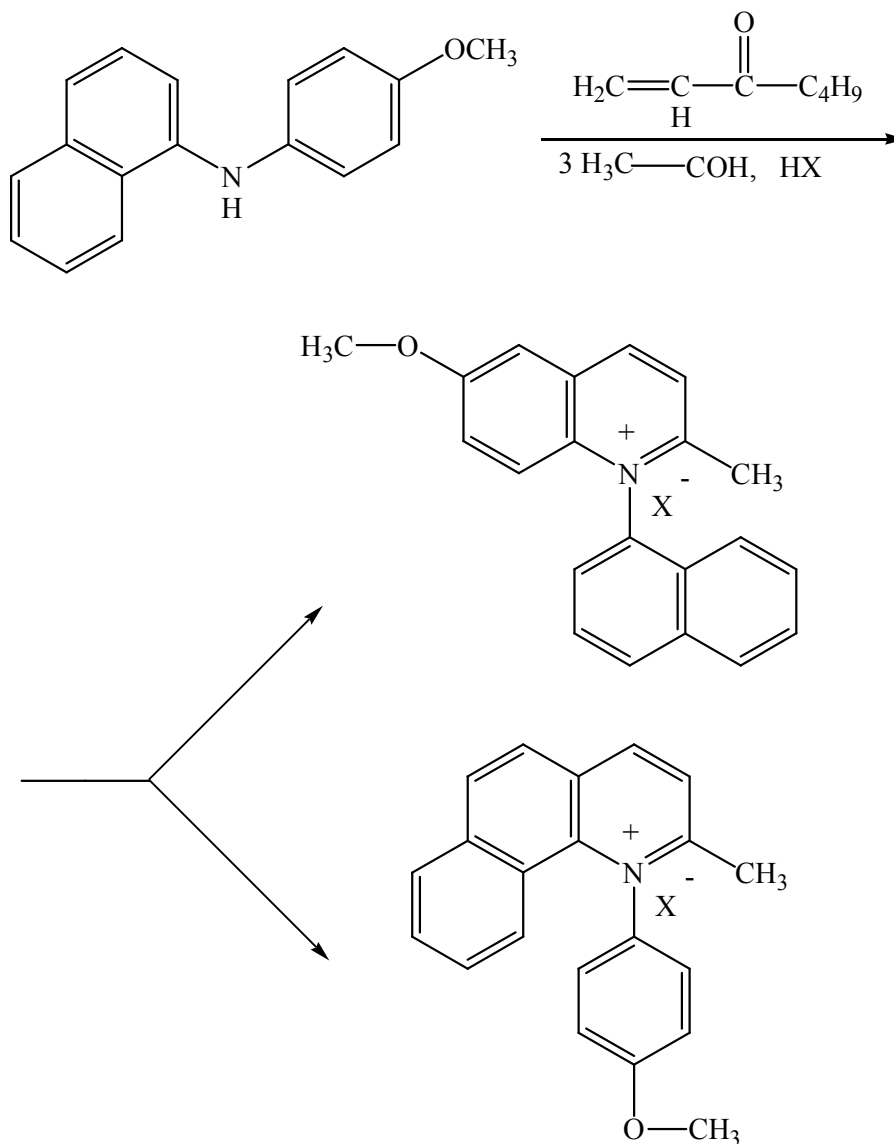
Вивчаючи реакцію циклізації вторинних ароматичних амінів з вініловими естерами в присутності кислоти, Г.Т. Пілюгін та Є.П. Опанасенко [60-63] ввели в реакцію *n,n'*-діоксидифеніламін, *n*-метоксифеніл-1-нафтиламін та *o*-метоксифеніл-2-нафтиламін з параальдегідом і вініл-*n*-бутиловим естером у кислому середовищі [63-64]. Аналітично і спектрофотометрично автори [60-63] встановили, що реакція протікає за схемою (6).

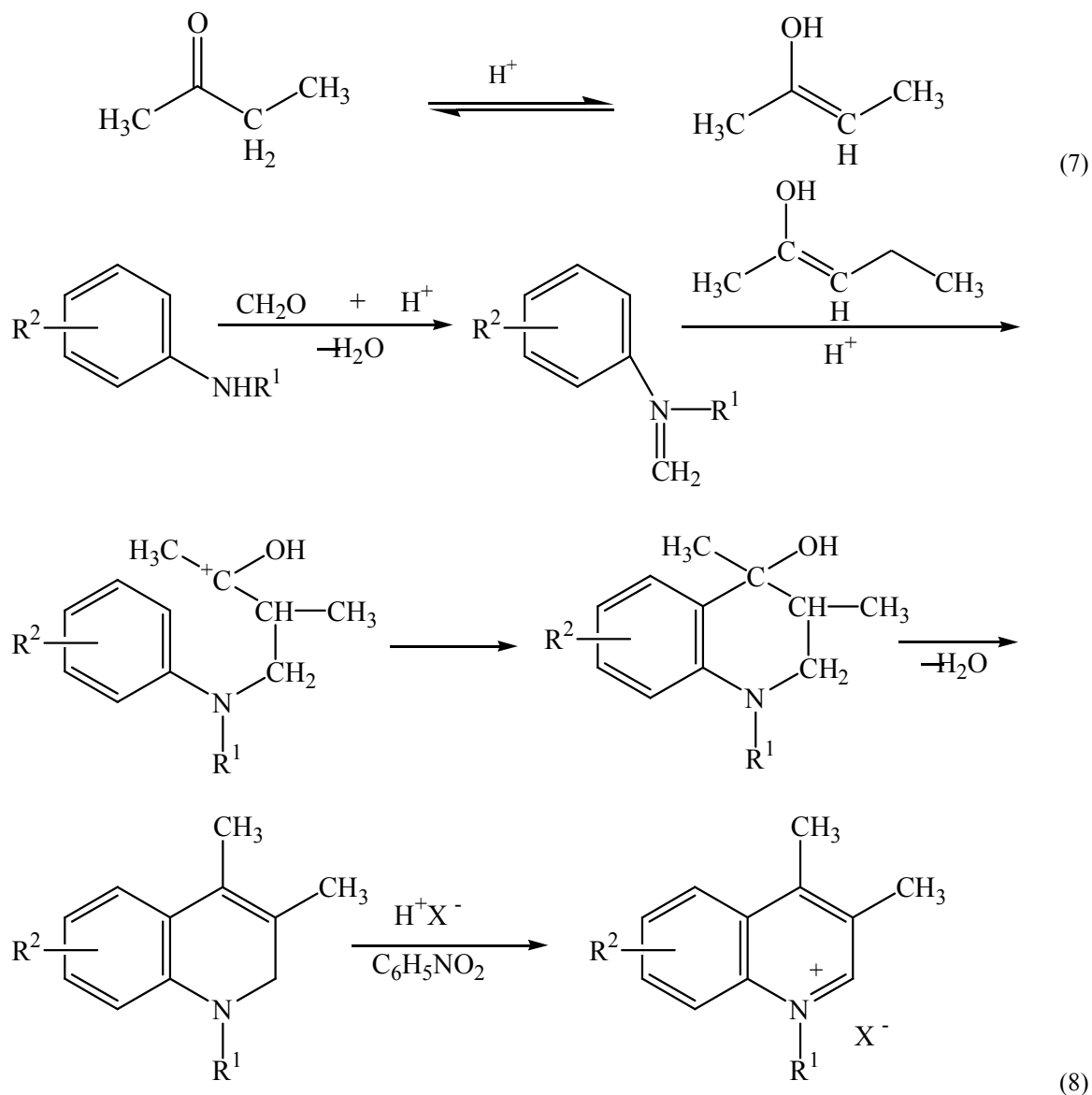
Таким чином, авторам [60-63] вдалося виділити два ізомери під час циклізації *n*-альдегіду і несиметричних вторинних ароматичних амінів,

тоді як у випадку симетричного вторинного аміну теоретично можливе утворення тільки однієї молекули.

## VI. Циклізація вторинних ароматичних амінів з формальдегідом і етилметилкетоном

Систематичних досліджень циклізації етилметилкетону з вторинними ароматичними амінами не проводилось. Б.І. Ардашев і Б.Л. Тертов [62-65] вивчали цей процес тільки на прикладі дифеніламіну [61]. Проводячи циклізацію дифеніламіну з формальдегідом і етилметилкетоном у присутності перхлоратної кислоти, вони одержали тільки один ізомер перхлорат І-феніл-3,4-диметилхінолінію. У той же час автори показали, що солянокислий анілін під час взаємодії з основою Манніха, одержаною із етилметилкетону, формальдегіду і диетиламіну, утворює суміш 4-етилхіноліну і 3,4-диметилхіноліну [64-67].





Єдиним продуктом, одержаним М.С. Козловим і співробітниками в результаті циклізації бензиліден-2-нафтиламіну з етилметилкетонем, був 1,2-диметил-3-фенілбензо-*f*-хінолін, а під час використання *n*-нітробензиліден-2-нафтиламіну – суміш обох можливих ізомерів: 1,2-диметил-3-(*n*-нітрофеніл)-бензо-*f*-хіноліну і 1-етил-3-(*n*-нітрофеніл)-бензо-*h*-хіноліну [65-68]. Об'єктом дослідження [23-29] у реакції бейєрівської циклізації, є несиметричний аліфатичний кетон – етилметилкетон [62]. Відомо, що процес циклізації може відбуватися одним із двох напрямків, по одному із двох нерівноцінних положень по відношенню до карбонільної групи [62]. У досліджуваному випадку це метильна або метиленова групи. Якщо процес циклізації піде за метиленовою групою, то продуктом синтезу буде 3,4-диметилхінолін, коли ж циклізація піде за метильною групою, то утвориться 4-етилхінолін. Беккер [72], вивчаючи регіоспецифічність альдольних конденсацій на прикладі несиметричного етилметилкетону розглядав його

енолізацію як рівноваговий процес у лужному та кислому середовищах. У присутності кислоти цей процес відбувається з утворенням карбонієво-оксонієвого йону за правилом Зайцева за схемою (7).

Результати дослідження процесу енолізації етилметилкетону Беккером і Раппе [72, 73] показали, що в кислому середовищі енолізація протікає за більш активною метиленовою групою, отже, процес циклізації з формальдегідом і етилметилкетонем логічно теж має проходити за метиленовою групою. У реакції Бейєра з етилметилкетонем досліджені різні аміни, що містять електродонорні та електроакцепторні замісники. Досліджено алкіларил-, діарил-, арилнафтил, ароматичні аміни, а також аміни, що містять кільцеву аміногрупу. Також досліджені аміни з об'ємними замісниками, що викликають стеричні затруднення [62]. У кислому середовищі вторинні ароматичні аміни легко взаємодіють з формальдегідом, утворюючи аміноспирти, а далі, в присутності

кислоти, енолізований етилметилкетон вступає в реакцію конденсації [62]. За Раппе [73] процес конденсації проходить по активному положенню етилметилкетону – метиленовій групі, що при взаємодії з аміногрупою переходить у метинову. У кислому середовищі відбувається розрив подвійного зв'язку і проходить процес конденсації з

утворенням амінокетону, котрий далі, під дією оксидника – нітробензолу, дегідрогенізується до 3-метилхінолінієвої солі. Сумарний процес гетероциклізації для кожного вторинного аміну вимагає різних умов – температури та часу протікання реакції (8).

### Література

1. І.В. Стародуб, О.А. Бражко, М.П. Завгородній, Львівські хімічні читання, 2012, У 11.
2. Є.С. Яновська, К.В. Рябченко, О.Ю. Кичкирук, В.А. Тьортих, Львівські хімічні читання, 2012, У 37.
3. Z. Skraup, Berichte, V.13, 2086 (1880).
4. L.G. Simon, Comptes rendus, 146, 138 (1907).
5. Е. Огата, С. Суяма, Механизмы образования хинолинового цикла, 23 (10), 967 (1969).
6. M. Wahren, Tetrahedron, 20, 2773 (1964).
7. Р. Манске, М. Кулка, Синтезы хинолина по методу Скраупа (Мир, Москва, 1956).
8. Б.И. Ардашев, Журнал общей химии, 16 (11), 47 (1946).
9. С.И. Каневская, Г.А. Мелентьева, Исследования в области гетероциклических соединений (Москва, Химия, 1983).
10. T.P. Forrest, G.A. Dauphinee, Chem. Comm., 297 (1969).
11. T.P. Forrest, G.A. Dauphinee, W.H. Mills, Canad. J. Chem., 47 (11), 2121 (1969).
12. O. Doebner, W. Miller, Berichte, V.16, 2464 (1883).
13. Р. Фьюзон, Реакции органических соединений (Мир, Москва, 1967).
14. C. Beyer, J. prkt. Chemie, V.32, 125 (1886).
15. C. Engler, P. Riehm, Berichte, V. 18, 2245 (1885).
16. C. Beyer, J. prkt. Chemie, V.33, 393 (1886).
17. A. Pictet, R. Misner, Berichte, V. 45, 1800.
18. L.A. Mikeska, H.I. Haller, E.Q. Adams, J. Amer. Chem. Soc., V. 42, 2392 (1920).
19. J.A. Vavrecka, Coll., V. 14, 392 (1949).
20. Б.И. Ардашев, Б.А. Тертов, Ж. приклад. химии, 30 (11), 1715 (1957).
21. Б.А. Тертов, Б.И. Ардашев, Ж. общ. химии 27 (11), 3026 (1957).
22. Б.И. Ардашев, Е.Ш. Каган, В.В. Межеричкий, Е.Ф. Сидорова, Химия гетеросоединений, (2), 250 (1967).
23. Б.И. Ардашев, Е.Ш. Каган, Ж. общ. химии, 34 (7), 2228 (1964).
24. Б.И. Ардашев, Е.Ш. Каган, Н.Ф. Овчинников, Химия гетеросоединений, (5), 853 (1968).
25. Б.И. Ардашев, Б.А. Тертов, Ж. общей химии, 26 (1), 218 (1956).
26. Б.И. Ардашев, Ж. общей химии, 19, 1656 (1949).
27. Б.И. Ардашев, Б.А. Тертов, Ж. общ. химии, 29 (9), 3050 (1959).
28. Б.И. Ардашев, Успехи химии, 23 (1), 45 (1954).
29. Б.И. Ардашев, Ж. общ. химии, 24 (1), 131 (1954).
30. Б.И. Ардашев, Химия, технология и применение производных хинолина и пиридина (Рига, 1960).
31. С.Н. Козлов, С.А. Киселева, Труды Пермского сельскохозяйственного ин-та, 38, 141 (1967).
32. Н.С. Козлов, А.Д. Николаева, Ж. общ. химии, 31 (12), 3894 (1968).
33. Н.С. Козлов, Л.Ю. Пинегина, Н.В. Лукашкова, ВАНАНБССР., Сер. химич. Наук, (5), 101 (1969).
34. Н.С. Козлов, С.А. Киселева, Б.И. Бузыкина, Ж. орган. химии, 11 (7), 1487 (1974).
35. Н.С. Козлов, Химия, технология и применение производных хинолина и пиридина (Рига, 1960).
36. Н.С. Козлов, Записки Академии наук БССР, V.5, 34 (1937).
37. Н.С. Козлов, И.А. Щур, Известия вузов – химия и химтехнология, 3 (4), 674 (1969).
38. Н.С. Козлов, 5,6 –Бензохинолины. (Наука и техника, Минск, 1970).
39. Н.С. Козлов, Г.В. Воробьев, Изв. АНБССР. – Сер. химич., (2), 89 (1969).
40. Н.С. Козлов, Н.Д. Зуева, И.П. Сонич, Сб. Пермского пединститута, 63 (1964).
41. Н.С. Козлов, О.Л. Жихарева, И.П. Стремек, Химия гетероцикл. соединений, (2), 249 (1974).
42. Патент 190633 Швейц. МКИ 260-286. Herstellung lichtechter Farblacke. – H. Journ. Chem. Zeitb. 1938.- V.1. - S.2336.
43. Пат. 188325. Швейц. МКИ 260-286-Herstellung lichtechter Farblacke // H. Journ. Chem. Bhl. 1937. – V.2.- S.2079.
44. Н.С. Козлов, Ж. общ. химии, 7 (12), 1865 (1937).
45. Н.С. Козлов, Л.Ф. Гладченко, Р.Д. Саун, В.А. Сержанина, Н.А. Крот, Химия гетероц. соединений, (12), 1646 (1978).

46. Н.С. Козлов, В.Д. Пак, В.А. Сержанина, М.А. Крот, Химия гетероц. соединений, (10), 1399 (1985).
47. Н.С. Козлов, В.Д. Пак, Н.Д. Зуева, Труды Пермского гос. с. хоз. ин-та, 68 (3), 61 (1970).
48. А.С. 432142. СССР. МКИ 12 р 33/30. Способ получения лепидина / Козлов Н.С., Коротышева Г.П., Заявлено 7.04.1974. Оpub. 18.11.1974.
49. А.С. 94015. СССР. Способ получения четвертичных солей N-фенилхинальдиния / Пилюгин Г.Т., Крайнер З.Я. Заявлено 27.12.1954., Оpub. Б. изобр. №5. – 1956.
50. Г.Т. Пилюгин, Е.П. Опанасенко, Н.А. Цветкова, Ж. общ. химии, 27, 1018 (1957).
51. Г.Т. Пилюгин, Е.П. Опанасенко, Химия гетероц. соединений, (6), 1075 (1968).
52. Г.Т. Пилюгин, Е.П. Опанасенко, Ж. общ. химии, 27 (4), 1015 (1957).
53. А.С. 103319. СССР. МКИ 12р. 1/10. Способ получения иодфенилата лепидиния // Пилюгин Г.Т., Гуцуляк Б.М. – 2058/432335. Заявлено 27.12.54., Оpub. №5.-1956.
54. Г.Т. Пилюгин, Б.М. Гуцуляк, Успехи химии, 32, 389.
55. Г.Т. Пилюгин, Б.М. Гуцуляк, Ж.общ. химии, 29, 3076 (1959).
56. Г.Т. Пилюгин, Б.М. Гуцуляк, Ж.общ. химии, 30, 1209 (1960).
57. Г.Т. Пилюгин, Я.О. Горичок, Б.М. Гуцуляк, С.М. Горичок, Химия гетеросоединен., (6), 889 (1965).
58. А.С. 148412 . СССР. 12 р. 1/1. Способ получения этилперхлората лепидиния / Пилюгин Г.Т., Гуцуляк Б.М. №72490/23. – Заявл.3.04.61. – Оpub. . – 1962. - №12.
59. Б.М. Гуцуляк, М.Ю. Корнилов, А.В. Туров, О.М. Ядлош, Ж. орган. химии, 18 (6), 1295 (1982).
60. Г.Т. Пилюгин, Е.П. Опанасенко, А.Д. Исаак, Ж. общей химии, 30 (5), 1398 (1960).
61. Г.Т. Пилюгин, Е.П. Опанасенко, Ж. общ. химии, 30 (4), 1303 (1960).
62. В.И. Минкин, Б.И. Ардашев, Ж. общ. химии, 28 (9), 2556 (1959).
63. A.G. Osborne, Tetrahedron, 39 (17), 2831 (1983).
64. Б.И. Ардашев, Е.Ш. Коган, Ж. общ. химии, 34 (7), 2228 (1954).
65. Е.Ш. Коган, Б.И. Ардашев, Ж. общ. химии, 35 (2), 303 (1965).
66. Г.Т. Пилюгин, Б.М. Гуцуляк, Ж. общ. химии, 25, 793 (1955).
67. О.М. Сташкевич, Г.Т. Пилюгин, Укр. Хим. журнал, 33, 614 (1967).
68. Г.Т. Пилюгин, Известия АН СССР. Отд. Химии, 736 (1952).
69. И.Н. Чернюк, Г.Т. Пилюгин, А.В. Злочевская, Химия гетероц. соединений, (4), 590 (1966).
70. И.Н. Чернюк, Г.Т. Пилюгин, В.Е. Придан, Л.Е. Жвоглазова, В.В. Шелест, Ж. общ. химии, 40 (6), 1348 (1970).
71. И.Н. Чернюк, В.И. Роговик, Л.И. Волошенюк, Г.Т. Пилюгин, Ж. общ. Химии. – 1975. – т.45. - №3. – С.672-674.
72. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций (Мир, Москва, 1977).
73. C. Rappe, W. Sachs, J. Org. Chem., 32, 3700 (1967).

**Верста-Ядлош Оксана Михайлівна** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.