

**НИТРОВАНИЕ И БРОМИРОВАНИЕ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ:
ДИАГНОСТИКА МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ
С ПОМОЩЬЮ ТЕСТА МЕЗИТИЛЕН/ДУРОЛ**

Жирова Н.А., Вирзум Л.В., Крылов Е.Н.

*Ивановский государственный университет,
биолого-химический факультет, email: enk2005@rambler.ru*

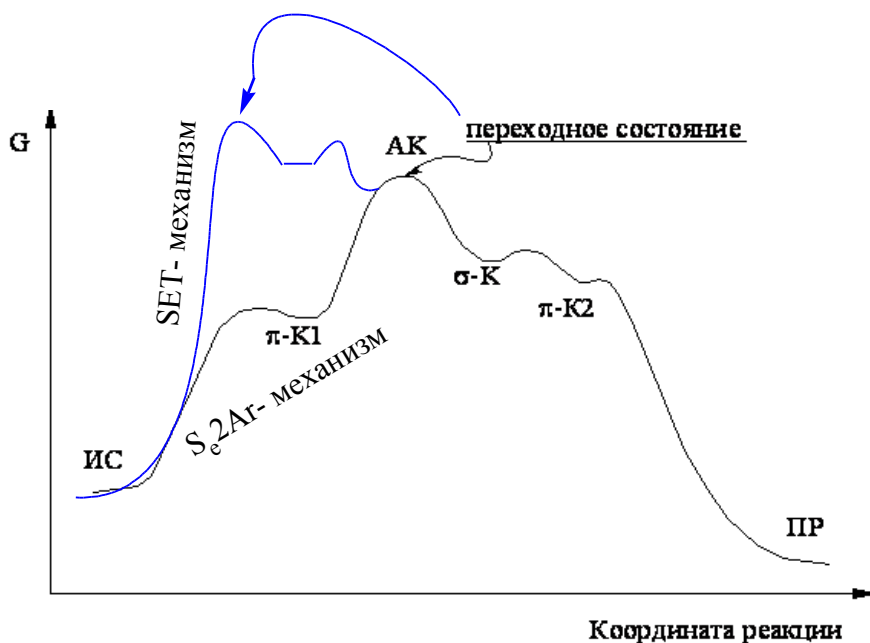
*Проведен анализ экспериментальных величин относительной реакционной способности нефтехимических продуктов мезитилена и дуrolа (K_{mes}/K_{dur}) в конкурентных реакциях нитрования и бромирования в органических растворителях. Показано, что в органической среде нитрование мезитилена всегда протекает медленнее, чем нитрование дуrolа, что указывает на реализацию механизма одноэлектронного переноса. Реакция бромирования протекает по классическому варианту $Ar-S_E2$. Эксперимент согласуется с результатом квантовохимического расчета вероятных интермедиатов реакции в полуэмпирическом варианте AM1 и DFT B3LYP/6-31G**.*

Ароматические углеводороды представляют собой один из важнейших классов нефтехимических продуктов, поэтому их функционализация представляет собой актуальную задачу. Реакции электрофильного (E^+ - электрофил) ароматического замещения водорода в алкилбензолах [1] (RPh , где R – алкильный заместитель) протекают в соответствии со схемой (1) и приводят к образованию изомерных продуктов замещения водорода (а, следовательно, функционализации) – орто-, мета- и пара- $RPhE$. Первый и третий изомеры являются преобладающими [1] вследствие проявления алкильными заместителями электронодонорных свойств [2], поскольку атом углерода в алкильных группах имеет гибридное состояние sp^3 , а значит, менее электроотрицателен, чем ароматический атом углерода в состоянии sp^2 .

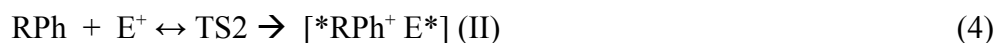


Классический механизм ароматического электрофильного замещения ($Ar-S_E2$) включает в себя стадию (2) образования σ -комплекса Уэлланда (I) в качестве стадии, определяющей скорость, за которой следует быстрая стадия (3) отрыва протона от σ -комплекса и его стабилизация в виде продукта реакции [3]. В этом случае переходное состояние TS_1 , образование которого определяет скорость всей реакции, структурно подобно σ -комплексу в соответствии с

постулатом Хэммонда (малые изменения в энергии соответствуют малым изменениям в структуре [2]).



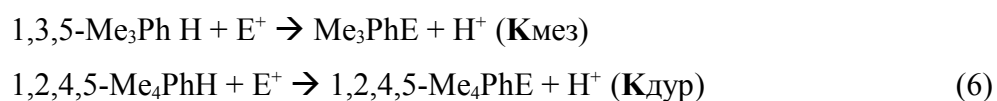
В качестве альтернативного механизма предлагается механизм одноэлектронного переноса [4] (single electron transfer, SET) включающий в себя стадию (4) образования катион - радикальной пары (II) (которая определяет скорость реакции с переходным состоянием TS2, структурно подобным катион - радикальной паре) с последующим быстрым образованием σ -комплекса и распадом его на продукты реакции (5). Здесь знак * обозначает неспаренный электрон. На рис. π -К1 и π -К2 – π -комплексы, ИС – исходное состояние, ПР – продукты, АК – активированный комплекс (TS1), σ -К – σ -комплекс.



SET-механизм Ar-S_E2-реакций предложен Брауном, Нагакура и Танака [5], однако до сих пор такой механизм не является общепризнанным [4]. У него примерно столько же сторонников, как и противников. Обсуждение возможностей его реализации содержится в ряде работ [6a, b, 7a, b, d].

Диагностика различий этих механизмов затруднительна, поскольку катион-радикальная пара, а также связанная с этим механизмом химически индуцированная динамическая поляризация ядер (ХИДПЯ) трудно определяема экспериментально, поэтому для указанной цели используются косвенные методы.

Среди них простым и доступным экспериментально является тест “мезитилен/дурол” [7]. В основе его лежит определение параметра относительной реакционной способности мезитилена и дуrolа в конкурентной реакции (6) ($K_{отн} = K_{мез}/K_{дур}$). Задача облегчена в связи с образованием только одного продукта нитрования или бромирования как у мезитилена, так и у дуrolа. В свою очередь различие реакционной способности основано на различии в первых потенциалах ионизации или основности мезитилена и дуrolа. Здесь $E = NO_2$ или Br .



В случае реализации классического механизма переходное состояние стадии, лимитирующей скорость, структурно подобно σ -комплексу в соответствии с постулатом Хэммонда. Скорости конкурентных реакций с участием мезитилена и дуrolа в этом случае определяются их относительной основностью (измеряемой параметром pK_{BH^+} , где BH^+ - σ -комплекс), поскольку σ -комплексы представляют собой сильные кислоты, а скорость реакции пропорциональна устойчивости σ -комплексов, которая определяется основностью углеводородов. Так как σ -основность мезитилена выше основности дуrolа (pK_{BH^+} -0.4 и -2.2 соответственно [6а, 7с]), то устойчивость его σ -комплекса (I) выше (он расположен ниже по энергии, чем σ -комплекс дуrolа относительно исходных реагентов), поэтому параметр $K_{отн}$ будет больше единицы.

При реализации механизма SET относительная реакционная способность в этой паре будет определяться меньшим первым потенциалом ионизации (I_1), так как стадия переноса электрона от углеводорода на электрофил, т.е. стадия образования катион-радикальной пары является стадией, лимитирующей скорость, а переходное состояние структурно подобно этой катион - радикальной паре (постулат Хэммонда). Первый потенциал ионизации дуrolа меньше, чем у мезитилена (E^0 относительно н.в.э. в CF_3COOH 2.07 и 2.35 V, см. также примечание к табл. 3), поэтому он быстрее образует катион -радикальную пару, а

параметр $K_{отн}$ будет в этом случае меньше единицы. В частности, при иодировании мезитилена и дуrolа молекулярным иодом в присутствии Ag^+ наблюдается классический механизм $Ag-S_E2$ при значении $K_{отн} = 46 \pm 3$, а при иодировании с помощью ICl в 1,1,1,3,3,3-гексафтор,2-пропаноле $K_{отн} = 0.23$, что соответствует реализации SET-механизма [8].

Использование теста мезитилен/дуrol подвергалось критике [9], основанной на предположении, что из менее стабильного, но быстро образующегося при ипсо-атаке электрофила на дуrol σ -комплекса (III) электрофил может быть передан (7) мезитилену с образованием медленно образующегося, но более стабильного σ -комплекса (IV) мезитилена с электрофилом.



Реализация такого канала реакции могла бы внести искажение в величину относительной реакционной способности в паре мезитилен/дуrol, так как произошло бы изменение контроля реакции с кинетического на термодинамический. Фактически результат реакции определялся бы относительной устойчивостью σ -комплексов, а не реакционной способностью углеводородов. Однако эта критика была признана необоснованной [7], так как результат не зависит от того, проводится ли эксперимент конкурентно или нет. Это показано на примере хлорирования [8], бромирования [8], таллирования [10] и меркурирования [10]. Величина $K_{отн}$, определенная в конкурентных условиях для последних трех реакций (57, 4.6 и 12) хорошо согласуется с таковой, определенной из прямых кинетических экспериментов (66, 4.4 и 7.3) [7]. Кроме того, ипсо - замещение в дуrole менее предпочтительно (одна орто-, одна мета- и одна пара-ориентирующие метильные группы), чем замещение водорода в мезитилене (две орто- и одна пара-ориентирующая метильные группы). В-третьих, другие пары веществ [11] реагируют сходно с парой мезитилен - дуrol.

Этот тест принадлежит к группе тестовых реакций, основанных на применении пар веществ, имеющих те же соотношения между первым потенциалом ионизации и основностью (для первого выше основность, для второго – ниже первый потенциал ионизации) [11]. Для сравнительного анализа

реакции нитрования и бромирования алкилбензолов в органических растворителях тест мезитилен/дурол ранее применен не был.

Экспериментальная часть

Эксперимент по конкурентному бромированию и нитрованию мезитилена и дуrolа проводили в среде органических растворителей. При некаталитическом бромировании в качестве реагента использовали молекулярный бром, при нитровании – 97 % азотную кислоту. Концентрации реагентов ~1мольный %. Контроль прохождения реакции осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии. Прибор ЛХМ-80, модель 6, колонка 1000*3 мм, неподвижная жидкая фаза ХЕ-60, 5 % на носителе хезасорб N-AW 0.2-0.25 мм, газ-носитель водород, 30 мл/мин, ДИП, соотношение потоков H_2 (газ-носитель): H_2 (ДИП):воздух = 1:1:10. Питание и формирование пламени детектора осуществляли микрокомпрессором МК-Л2 через систему газоснабжения ЦветХром. Температура термостата колонок 120-140, термостата испарителя 150, детектора 150 °С.

Расчет $K_{отн}$ проводили по оригинальной программе, реализованной в среде языка TurboPascal ver. 7.0 с контролем и учетом изменения соотношения реагентов во времени.

Таблица 1

Конкурентное нитрование пары мезитилен/дурол азотной кислотой
в среде $CH_3COOH:H_2O$ ($S1:S2$)= 1:2, при $T=50$ ° С.

Соотношение (моль) $CH_3COOH: H_2O$	Моль S1 и S2		Мольн. доли S1 и S2		$v_{реак} \cdot 10^3$	$K_{отн}$	$lgK_{отн}$
	$v_1 \cdot 10^2$	$v_2 \cdot 10^2$	X_1	X_2			
1:0	6.7	0	1	0	2.2	0.15	-0.83
0.95:0.05	6.7	0.4	0.95	0.05	1.3	0.19	-0.72
0.82:0.18	6.6	1.4	0.82	0.18	1.0	0.16	-0.8

Таблица 2

Конкуренентное бромирование пары мезитилен/дурол в бинарной системе растворителей (S1,S2) при температурах 35 °С и 50 °С

S ₁ и S ₂	S ₁ :S ₂	Температура, °С	$\tau \cdot 10^{-3}$, сек	Котн.	lgКотн.
S ₁ – CCl ₄ S ₂ - (CH ₃ CO) ₂ O	0.5:0.5	35	0.6	0.270	-0.569
			1.2	2.498	0.398
			1.8	3.045	0.484
			2.4	2.247	0.351
			3	1.953	0.291
	0.5:0.5	50	0.6	10.78 7	1.033
			1.2	15.78 9	1.198
			1.8	28.44 0	1.454
			2.4	21.42 4	1.331
			3	27.10 1	1.433
	0.95:0.05	50	0.6	75.16 4	1.876
			1.2	30.61 6	1.486
			1.8	125.0 8	2.097
			2.4	77.88	1.891
			3	108.3 4	2.035
S ₁ -CH ₃ COOH S ₂ -H ₂ O	1:0	50	0.9	60.25 5	1.780
			1.8	81.76 1	1.912
			2.7	87.72 0	1.943
			3.6	30.59 8	1.486
	0.95:0.05	50	0.9	69.61	1.843
			1.8	42.36	1.627
			2.7	18.36	1.264
			3.6	12.08	1.082
	0.90:0.10	50	1.2	3.30	0.518
			2.4	2.73	0.436
			3.6	4.01	0.603
			4.8	2.30	0.362

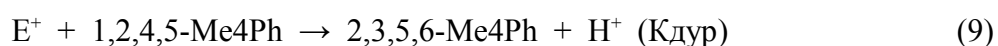
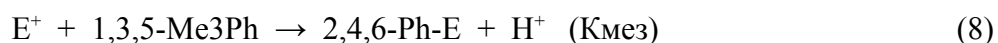
Экспериментальные данные табл. 1 и 2 показывают, что для реакции нитрования во всех случаях наблюдается преобладание активности дуrolа ($K_{\text{мез}} < K_{\text{дур}}$). Этот порядок активности соответствует соотношению их первых потенциалов ионизации и свидетельствует о реализации механизма одноэлектронного переноса (SET).

Для реакции бромирования наблюдается обратная картина – мезитилен более активен, чем дуrol, что указывает на определяющую роль σ -основности этих углеводородов при взаимодействии с поляризованной молекулой брома и подтверждает реализацию классического механизма электрофильного замещения $\text{Ar-S}_{\text{E}}2$.

Квантовохимический анализ реакционной способности пары мезитилен-дуrol

Относительная реакционная в паре мезитилен/дуrol может быть оценена также квантовохимическим расчетом. Поскольку структура переходного состояния реакций нитрования и бромирования достаточно близка к структуре σ -комплексов – в соответствии с постулатом Хэммонда – расчет общих энергий этих интермедиатов позволил бы оценить их относительную концентрацию, а, следовательно, и относительную скорость образования продуктов нитрования и бромирования вследствие с необратимости реакции.

Относительные стерические препятствия в реакциях электрофильного замещения в мезитиле и дуrolе практически одинаковы, так как в обоих углеводородах реакционные центры имеют две соседние орто- Me -группы. Это позволяет считать равными предэкспоненты в уравнении Эйринга и выразить отношение констант образования продуктов в реакциях нитрования [$\text{E}^+ = \text{NO}_2^+$ (8)] или бромирования [$(\text{E}^+ = \text{Br}^+$ или $\text{Br}^{\delta+} \dots \text{Br}^{\delta-}$ (9))] в виде соотношения (10):



$$\begin{aligned} K_{\text{мез}}:K_{\text{дур}} &= \exp[-E_{\text{tot}}(\text{мез})/RT] : \exp[-E_{\text{tot}}(\text{дур})/RT] = \\ &= \exp\{[E_{\text{tot}}(\text{дур}) - E_{\text{tot}}(\text{мез})/RT]\} \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $E_{\text{tot}}(\text{мез})$ и $E_{\text{tot}}(\text{дур})$ – общие энергии соответствующих σ -комплексов. Для учета различия в исходных соединениях из этих энергий вычитаются общие энергии углеводородов и реагентов. Общая энергия реагента не рассчитывалась, поскольку она сокращается в процессе определения относительной активности углеводородов по выражению (10).

Расчет алкилбензолов и σ -комплексов реакций нитрования и бромирования мезитилена и дурола в данной работе проведен программным комплексом PC GAMESS полуэмпирическим методом AM1, а для бромирования также DFT B3LYP/6-31G** без ограничений по типу симметрии. Как σ -комплексы, так и катион-радикальные пары близки к переходным состояниям реакции в соответствии в постулатом Хэммонда. Для достижения минимума использован градиентный метод до градиента сходимости $\text{RMS} = 0.01$ ккал/моль*Å. После достижения требуемого градиента проводился расчет колебательного спектра для проверки наличия отрицательной частоты (признак седловой точки). Расчетные данные (энергии углеводородов и σ -комплексов) приведены в табл. 3 и 5.

Расчет в газофазном приближении согласуется с расчетом, проведенным в супермолекулярном приближении с учетом ближней сольватной оболочки. В качестве таковой предложена структура, состоящая из σ -комплекса (или исходного углеводорода) и двух молекул растворителя. В бинарных растворителях переменного состава такая оболочка также может изменяться. В частности в среде водной уксусной кислоты в ближнем окружении могут быть как две молекулы кислоты, так и две молекулы воды. Может быть реализован и промежуточный вариант смешанной сольватации. Все эти варианты учтены при расчете (табл. 3 и 5).

Если расчетные величины разностей энергий σ -комплексов и углеводородов отрицательны, это означает что σ -комплекс мезитилена расположен относительно исходных структур ниже по энергии, а следовательно, мезитилен более активен, чем дурол. Это соответствует большей σ -основности мезитилена м реализации Ar-S_E2-механизма. При положительных значениях дурол более активен, реагируя быстрее в соответствии в его более низким потенциалом ионизации, что соответствует реализации механизма SET (табл. 4 и 5). Отличие в результатах расчета методом AM1 и DFT для реакции

бромирования наблюдается только для случая смешанной сольватации σ -комплекса (AcOH-H₂O). Расчет σ -комплексов и углеводородов для реакции нитрования методом DFT B3LYP/3-21G** дает аналогичный результат [12].

Таблица 3

Квантовохимический расчет мезитилена, дуrolа и вероятных интермедиатов реакций нитрования и бромирования (AM1)

(σ -комплексы имеют полный положительный заряд).

$\Delta\Delta H = \Delta H_f^0(\sigma) - \Delta H_f^0(\text{ArH})$. E – eV. E_{Total}, ΔH_f^0 – ккал/моль

Структура	E _{Total} ,	ΔH_f^0	$\Delta\Delta H$	E _{ВЗМО} ,	E _{НСМО}
Мезитилен	-30393.072	-0.961	-	-9.166*)	0.576
σ -NO ₂ -мезитилен	-49580.813	290.311	291.272	-13.727	-5.934
σ -Br-мезитилен	-38342.367	201.199	202.160	-13.525	-5.731
Мезитилен (2H ₂ O)	-46473.020	-123.006	-	-9.343	0.364
σ -NO ₂ -мезитилен (2H ₂ O)	-65769.453	59.577	182.583	-14.271	-6.536
σ -Br-мезитилен (2H ₂ O)	-54450.246	51.221	174.227	-13.894	-6.127
Мезитилен (2AcOH)	-74345.867	-209.836	-	-9.307	0.375
σ -NO ₂ -мезитилен (2AcOH)	-93552.539	62.501	272.337	-12.681	-4.352
σ -Br-мезитилен (2AcOH)	-82320.320	-32.838	176.998	-13.486	-5.620
Мезитилен (H ₂ O, AcOH)	-60409.523	-166.502	-	-9.279	0.404
Σ -NO ₂ -мезитилен (H ₂ O, AcOH)	-79617.992	104.041	270.543	-12.911	-4.620
σ -Br-мезитилен (H ₂ O, AcOH)	-68384.461	10.013	176.515	-13.71	-5.851
Дурол	-33986.355	-7.406	-	-8.832*)	0.495
σ -NO ₂ -дурол	-53264.293	193.671	201.077	-14.271	-7.143
σ -Br-дурол	-41934.305	196.097	203.503	-13.011	-5.711
Дурол (2H ₂ O)	-50066.137	-129.285	-	-9.017	0.296
σ -NO ₂ -дурол (2H ₂ O)	-69358.656	57.210	186.495	-13.758	-6.583
σ -Br-дурол (2H ₂ O)	-58040.805	47.503	176.788	-13.411	-6.159
Дурол (2AcOH)	-77939.969	-217.106	-	-8.846	0.435
σ -NO ₂ -дурол (2AcOH)	-97230.227	-28.344	188.762	-13.343	-6.089
σ -Br-дурол (2AcOH)	-85902.789	-28.472	188.634	-12.054	-4.264
Дурол (H ₂ O, AcOH)	-63998.031	-168.173	-	-9.017	0.299
σ -NO ₂ -дурол (H ₂ O, AcOH)	-83294.555	14.321	182.494	-13.504	-6.273
σ -Br-дурол (H ₂ O, AcOH)	-71968.078	13.236	181.409	-12.233	-4.449

*) По теореме Купманса потенциал ионизации I₁(мез) = 9.166 eV, I₁(дур) = -8.833 eV.

Таблица 4

Различие барьеров образования σ -комплексов мезитилена и дуrolа
для реакций нитрования и бромирования,
ккал/моль и оценка вероятного механизма реакции (AM1)

σ-КОМПЛЕКСЫ	$\Delta\Delta H = \Delta H_{mez}^0 - \Delta H_{dur}^0$ (механизм)
σ -NO ₂ -мезитилен σ -NO ₂ -дуrol	90.20 (SET)
Σ -Br-мезитилен σ -Br-дуrol	-1.34 (ArS _{E2})
σ -NO ₂ -мезитилен (2H ₂ O) σ -NO ₂ -дуrol (2H ₂ O)	-3.91 (ArS _{E2})
σ -Br-мезитилен (2H ₂ O) σ -Br-дуrol (2H ₂ O)	-2.56 (ArS _{E2})
σ -NO ₂ -мезитилен (2AcOH) σ -NO ₂ -дуrol (2AcOH)	83.58 (SET)
σ -Br-мезитилен (2AcOH) σ -Br-дуrol (2AcOH)	-11.64 (ArS _{E2})
σ -NO ₂ -мезитилен (AcOH, H ₂ O) σ -NO ₂ -дуrol (AcOH, H ₂ O)	88.05 (SET)
σ -Br-мезитилен (AcOH, H ₂ O) σ -Br-дуrol (AcOH, H ₂ O)	-4.89 (ArS _{E2})

Результаты табл. 4, 5 согласуются с представлением о раннем переходном состоянии реакции хлорирования толуола в среде с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon < 10$). Этот вывод основан на квантовохимическом расчете комплекса Cl...Cl...PhMe в базисе 6-31G**/B3LYP и cc-pvtz(-f)/MP2 [13], SET-механизме нитрования по КИОДАЙ-схеме [14] и экстремальном поведении парциальных факторов скорости при бромировании трет-бутилбензола в 93 % CF₃COOH [15].

Таблица 5

Расчет структур для реакции бромирования мезитилена и дуrolа с учетом ближней сольватной оболочки в среде бинарного растворителя AcOH:H₂O (DFT B3LYP/6-31G**). Величины энергии (ΔG , $\Delta\Delta G$, $\Delta\Delta G^*$) – ед. хартри.

В скобках - вероятный механизм реакции.

$\Delta\Delta G = \Delta G(\sigma^-) - \Delta G(\text{ArH})$, $\Delta\Delta G^* = \Delta\Delta G^*(\text{дурол}) - \Delta\Delta G^*(\text{мез})$ по соотношению (10)

Ближняя сольватная оболочка	Структура	ΔG	$\Delta\Delta G$	$\Delta\Delta G^*$ (механизм)
2AcOH	мезитилен	-808.4093485	-2571.4563603	0.00638 (Ar-S _E 2)
	σ -Br мезитилен	-3379.8657088		
	дуrol	-847.7314406	-2571.4499835	
	σ -Br дуrol	-3419.1814241		
AcOH-H ₂ O	мезитилен	-655.7414212	-2571.4538934	-0.00286 (SET)
	σ -Br мезитилен	-3227.1953146		
	дуrol	-695.0551679	-2571.4567571	
	σ -Br дуrol	-3266.511925		
2H ₂ O	мезитилен	-503.0718083	-2571.4526885	0.00235 (Ar-S _E 2)
	σ -Br мезитилен	-3074.5244968		
	дуrol	-542.3911179	-2571.4503356	
	σ -Br дуrol	-3113.8414535		

Литература

1. Крылов Е.Н. Селективность реакций электрофильного замещения в алкилбензолах. / В кн. Успехи в нефтехимическом синтезе полифункциональных ароматических соединений. М.: Химия. 2005. 328 с.
2. Днепровский А.С., Темникова Т.Т. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия. 1991. 530 с.
3. Nitration. / In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4-th Ed. Vol. 17. 1996. P. 68 – 80.
4. Бутин К.П. Механизмы органических реакций: достижения и перспективы. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. 45. № 2. С. 11 – 34.
5. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. М.: Мир. 1967. 380 с.

6. а) Коптюг В.А. Аренониевые ионы. Строение и реакционная способность. Новосибирск: Наука. 1983. 272 с. б) Olah G.A., Narang S.C., Olah J.A. Nitration of naftalene and remarks on the mechanism of electrophilic aromatic nitration. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1981. Vol. 78. № 6. P. 3298 – 3300.

7. а) Baciocci E., Galli C. Mechanism of electrophilic aromatic substitutions: comments on a recent criticism concerning the use of the mesitylene/durene reactivity ratio as a probe to distinguish between ionic and ET pathways. // J. Phys. Org. Chem. 1995. Vol. 8. P. 563 – 565; б) Galli C. Aromatic iodination: evidence of reaction intermediate and of the σ -complex character of the transition state. // J. Org. Chem. 1991. Vol. 56. № 10. P. 3238- 3245; в) Brower D.M., Mackor E.L., MacLean C. Arenonium ions. / In: Arenonium ions. Olah G.A., Schleyer P.v.R., Eds. N.-Y.: Wiley-Interscience. 1970. Vol. 2.837 -897; г) Delaude L., Laszlo P., Smith K. Heightened selectivity in aromatic nitration and chlorination by the use of solid supports and catalysts. // Acc. Chem. Research. 1993. Vol. 26. № 12. P. 607 – 613.

8. Baciocci E., Mandolini L. // Tetrahedron. 1987. Vol. 43. P. 4035 -4041.

9. Bockman T.M., Kochi J.K. // J. Phys. Org. Chem. 1994. Vol. 7. P. 325 – 351.

10. Lau W., Kochi J.K. // J. Am. Chem. Soc. 1986. Vol. 108. P. 6720 -6732.

11. Fabbrini M., Galli C., Gentili P., Macchitella D., Petride P. Aromatic iodination: a new investigation on the nature of the mechanism. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. P. 2. 2001. P. 1516 – 1521.

12. Жирова Н.А., Крылов Е.Н. Исследование реакции нитрования: тест мезитилен-дурол. // Мат. конф. «Научно-исследовательская деятельность в классическом университете». Иваново. ИвГУ. 2007.

13. Zhang M., Lund C.R.F. An experimental and computational study of solvent effects in toluene chlorination. // J. Phys. Chem. 2002. Vol. 106. № 43. P. 10294 – 10301.

14. Нономя Н., Мори Т., Судзуки Х. КИОДАЙ-нитрование. Альтернативный электрофильный путь к ароматическим нитросоединениям, исходя из триоксида азота. // ЖОрХ. 1998. Т. 34. Вып. 11. С. 1591 – 1601.

15. Stock L.M., Wasielewski M.R. The bromination of tert-butylbenzene in teifluoroacetic acid. The meta-partial rate factor. // J. Org. Chem. 1971. Vol. 36. N 7. P. 1002 – 1003.