

М. И. Зарецкий

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ТИОФЕНА,
СОПУТСТВУЮЩИХ АРОМАТИЧЕСКИМ УГЛЕВОДОРОДАМ
В ТЕХНИЧЕСКИХ СМЕСЯХ, С ОРГАНИЧЕСКИМИ
РАСТВОРИТЕЛЯМИ**

(ОБЗОР)

Обобщены имеющиеся в литературе данные по комплексообразованию тиофена, его гомологов и бензаннылированных тиофенов с органическими растворителями.

Как известно, гетероциклические соединения сопутствуют ароматическим углеводородам в продуктах термической переработки твердого топлива (угля, сланцев) и нефти. Так, в частности, тиофен был впервые открыт в 1882 г. В. Мейером именно в каменноугольном бензоле. Позднее в исследованиях самого В. Мейера и его учеников было показано, что тиофен можно рассматривать как гетероциклический аналог бензола, в котором виниленовая группа заменена на атом серы [1]. Об этом же свидетельствует и близость температур кипения бензола и тиофена, что затрудняет их разделение обычной ректификацией [2].

В последующие годы было развито представление об аналогии физических и химических свойств тиофена и его гомологов с соответствующими соединениями ряда бензола, например 2- и 3-метилтиофенов с толуолом и т. п. Указанная аналогия может быть перенесена и на такие конденсированные системы, как бензотиофен и нафталин, дибензотиофен и антрацен. Следует отметить, что, хотя в аннелированных тиофенах сохраняются ароматические π -электронные структуры, однако проявляются и отличия от их карбоциклических аналогов, обусловленные различной величиной электронной плотности, а также разной геометрией этих систем и специфическим ориентационным эффектом гетероатома. Это отражено в целом ряде работ по квантово-химическим расчетам электронной структуры, а также по спектральным исследованиям тиофена, метил- и этилтиофенов, бензотиофена и дибензотиофена, которые были проведены в 60-е и 70-е годы [3—12].

В связи со сказанным данные об образовании комплексов соединений тиофенового ряда с полярными растворителями необходимо сопоставлять с результатами изучения комплексообразования бензола и его производных с теми же растворителями. Такое сопоставление позволит решить проблему выбора селективных растворителей в процессах разделения ароматических и гетероциклических структур или подходящих растворителей для химических превращений этих соединений.

Поскольку в межмолекулярных взаимодействиях рассматриваемых веществ в растворах с полярными растворителями превалирующее значение имеет специфическое взаимодействие, необходимо оценивать энергию специфической сольватации или комплексообразования (ΔG_k). Последняя определяется по известному уравнению:

$$\Delta G_k = -RT \ln K_c = \Delta H_k - T \Delta S_k$$

где K_c — константа стабильности (или устойчивости) комплексов, л/моль; ΔH_k — энтальпия комплексообразования, кДж/моль; ΔS_k — энтропия комплексообразования, Дж/К моль.

В начале 60-х годов для изучения комплексообразования в растворах с успехом начали применять метод спектроскопии ЯМР ^1H , который позволил обнаружить очень слабые взаимодействия в системах ароматических углеводородов с полярными веществами. В дальнейшем комплексообразование в растворах изучали с использованием ИК и УФ спектроскопии, а также других физико-химических методов, включая ГЖХ и калориметрию.

Взаимодействие ароматических углеводородов, прежде всего бензола, с апротонными полярными растворителями подробно рассмотрено в обзоре [13]. В более поздних работах [14, 15] с помощью спектроскопии ЯМР ^1H обнаружено комплексообразование бензола и толуола с ДМФА, причем было установлено, что донорами электронов являются ароматические углеводороды. Предполагалось, что компоненты комплексов расположены в параллельных плоскостях. Электрофильный центр молекулы ДМФА — положительно заряженный атом азота — находится над ароматическим циклом около области высокой π -электронной плотности, а отрицательно заряженный атом кислорода карбонильной группы максимально удален от кольца (см. рис. 1).

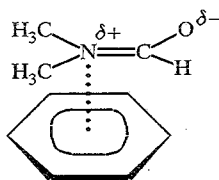


Рис. 1.

В работах [16, 17] подтверждена такая геометрия комплексов между молекулами ароматического углеводорода и рассматриваемого полярного вещества.

Таблица 1

Константы стабильности комплексов (1 : 1) бензола, толуола и тиофена с ДМФА при разных температурах

Молекулярные комплексы	$T, ^\circ\text{C}$	Константа стабильности, K_c	Литература	
Бензол—ДМФА	24	0,65	[19]	
		1,00	[20]	
		1,54	[15]	
Толуол—ДМФА	24	0,67	[19]	
		1,20	[20]	
		1,65	[15]	
		35	0,63	[19]
		1,00	[20]	
Тиофен—ДМФА	25	0,60	[19]	
		0,90	[20]	
		0,70	[21]	

Метод спектроскопии ЯМР ^1H был использован в ряде работ для расчета констант стабильности комплексов при взаимодействии бензола, толуола и тиофена с ДМФА [15, 18—21]. В этих исследованиях подтверждено, что ДМФА выступает как акцептор электронов при образовании π -комплексов. Расчетные величины K_c при разных температурах для комплексов мольного состава 1 : 1 представлены в табл. 1.

Необходимо отметить, что расхождения в величине констант стабильности, в частности для систем бензол (толуол)—ДМФА, вызваны, очевидно, тем обстоятельством, что в работах [19—21] представлены данные по спектрам ЯМР, а в работе [15] — расчетные данные, полученные графическим путем. Однако даже результаты, полученные с использованием спектров ЯМР, противоречивы (данные работ [19] и [20]). Поэтому приведенные в табл. 1 данные не позволяют судить о возможности сопоставления величин K_c для бензола и тиофена.

Поскольку молекула тиофена плоская [22], можно предполагать, что геометрия комплексообразования тиофена с ДМФА аналогична системе ДМФА с бензолом (см. рис. 2).

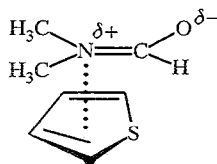


Рис. 2.

Исходя из этих представлений нами также с помощью спектроскопии ПМР была сопоставлена стабильность комплексов бензола и тиофена с такими полярными растворителями, как ДМФА и N-метилпирролидон, а также моноэтаноламин и диэтиленгликоль [23].

Как известно, равновесие комплексообразования в растворах в значительной степени зависит от температуры и состава раствора. Именно влияние этих факторов и было изучено, причем стабильность комплексов оценивалась по изменению величин химического сдвига протонов донора ($\Delta\chi^1$), так как эти величины пропорциональны относительному содержанию молекул, образующих комплексы в растворе.

Из сопоставления химических сдвигов для α -протона тиофена и ароматического протона бензола было установлено, что комплексы всех исследованных полярных веществ с тиофеном стабильнее, чем с бензолом. При $T = \text{const}$ различие в стабильности комплексов бензола и тиофена заметнее возрастает по мере увеличения концентрации полярного вещества (C_i), особенно в системах с моноэтаноламином (от 85 до 95 мол. %). При $C_i = \text{const}$, в частности, в системах с ДМФА и N-метилпирролидоном, различие в стабильности комплексов заметно уменьшается с повышением температуры (от 20 до 100 °C). Эти закономерности были подтверждены затем данными по фазовым равновесиям жидкость—пар в указанных системах [24].

В работе [25] представлены результаты исследования комплексообразования бензола, толуола, тиофена и метилтиофенов с такими полярными веществами, как бензоил- и фенилацетилен, полученные на основе изучения спектров ПМР бинарных растворов этих веществ в циклогексане в качестве нейтрального растворителя (см. табл. 2).

В этой же работе прослежена зависимость изменения K_c от температуры в интервале 10...60 °C в системах толуола и 2-метилтиофена с бензоилацетиленом. Энтальпия комплексообразования $-\Delta H_k$ составляет соответственно 7,96 и 8,37 кДж/моль. Из сопоставления величин K_c и ΔH_k видно, что стабильность комплексов толуола и 2-метилтиофена с бензоилацетиленом практически одинакова. В то же время стабильность комплексов тиофена и бензола с тем же акцептором электронов существенно различается (см. табл. 2).

Таблица 2

Константы стабильности комплексов (1 : 1) бензола, толуола, тиофена и метилтиофенов с бензоил- и фенилацетиленом (25 °С)

Доноры электронов	Константы стабильности, K_c (л/моль)	
	бензоилацетилен	фенилацетилен
Бензол	$1,02 \pm 0,04$	$0,55 \pm 0,04$
Толуол	$0,90 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,01$
Тиофен	$0,49 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,03$
2-Метилтиофен	$0,93 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,04$
2,5-Диметилтиофен	$1,03 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,01$

Наиболее широко изучено комплексообразование тиофена и его гомологов, а также бензола с тетрацианэтиленом [26—30]. Так, в работе [26] представлены величины K_c , рассчитанные по электронным спектрам растворов тиофена и его гомологов с тетрацианэтиленом в среде CCl_4 и CH_2Cl_2 при 20 °С (см. табл. 3).

Таблица 3

Константы стабильности комплексов (1 : 1) тиофена и некоторых его гомологов* с тетрацианэтиленом при 20 °С

Гетероциклические соединения (доноры электронов)	Константа стабильности комплексов, K_c (л/моль)
Тиофен	1,00
2-Метилтиофен	1,60
3-Метилтиофен	1,72
2-Этилтиофен	1,50
2,5-Диметилтиофен	2,50

* Для дибензотиофена $K_c = 4,76$ л/моль.

В работе [27] проведен квантово-химический расчет различных геометрических изомеров донорно-акцепторных комплексов тиофена и бензола с тетрацианэтиленом. Показано, что для наиболее устойчивой геометрии комплексов энергия стабилизации для бензола и тиофена составляет соответственно 31,4 и 79,4 кДж/моль.

В работе [28] рассмотрено влияние заместителей на электронное строение и π -донорные свойства производных бензола и тиофена при комплексообразовании с тетрацианэтиленом. Отмечается, что производные бензола и тиофена выступают как π -доноры, образуя с акцептором слабые $\pi-\pi$ - комплексы с малым переносом заряда.

Молекулярные комплексы (1 : 1) тиофена, метилтиофенов и дибензотиофена, по данным УФ спектров, в растворах гексана, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ и CCl_4 рассмотрены также в работах [29, 30], в которых в качестве акцепторов наряду с тетрацианэтиленом использовались также хлоранил и 2,3-дихлор-5,6-дициано-*n*-бензохинон. Результаты термодинамического исследования комплексообразования тиофена и его гомологов, а также бензола с дибутилтетрахлорфталатом при температурах 60...100 °С с использованием метода ГЖХ представлены в работе [31]. Некоторые приведенные в последней данные представлены в табл. 4.

Как видно из этих данных, тиофен в отличие от бензола образует более стабильные комплексы с рассматриваемым акцептором. Следует также отметить, что бензол, тиофен и их гомологи, по данным ПМР, образуют

Энергия взаимодействия бензола, тиофена и его гомологов с дибутилтетрахлорфталатом (по данным ГЖХ)

Доноры электронов	Константа стабильности K_c (л/моль)			ΔG_k при 80°C, кДж/моль	$-\Delta H_k$, кДж/моль	$-\Delta S_k$, Дж/К моль
	60 °C	80 °C	100 °C			
Тиофен	0,93	0,80	0,69	0,067	7,49	23,11
2-Метилтиофен	0,87	0,71	0,60	0,100	9,59	29,90
3-Метилтиофен	0,84	0,70	0,59	1,046	9,21	29,00
2,5-Диметилтиофен	0,88	0,72	0,60	0,096	10,13	30,98
2-Этилтиофен	0,66	0,58	0,52	1,590	6,49	22,90
Бензол	0,82	0,68	0,58	1,130	9,04	28,81

молекулярные комплексы с ацетонитрилом [32]. Кроме того, установлено, что тиофен образует комплексы с переносом заряда также с малеиновым ангидридом, тринитробензолом, тетранитрометаном и тетрацианохинодиметаном [33].

Таким образом, комплексы бензола, тиофена, а также некоторых их гомологов с полярными растворителями, как правило, имеют различную стабильность для одних и тех же растворителей.

Ниже будут рассмотрены конденсированные гетероциклические соединения и ароматические углеводороды, в частности бензотиофен и нафталин.

Поскольку при изучении спектров ЯМР ^{13}C установлено плоское строение молекулы бензотиофена [9], то по аналогии с комплексообразованием бензола с CHCl_3 при мольном соотношении 1 : 1 [12], предполагается, что бензотиофен и хлороформ образуют комплексы состава 1 : 2 [34] (см. рис. 3).

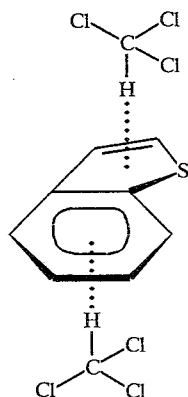


Рис. 3.

При этом отмечается, что причиной образования комплексов такого состава являются водородные связи и взаимодействие диполь—индуцированный диполь.

В работе [35] методом спектроскопии ЯМР исследовано комплексообразование бинарных смесей в $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$ при низких температурах в ряду бензол, бензотиофен, бензодитиофен и др. с сильным акцептором электронов — 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном (ТЦХДМ) и определены термодинамические параметры (см. табл. 5). Следует отметить, что полученные в этой работе данные о величинах K_c хорошо согласуются с величинами первых потенциалов ионизации (I_1): $I_1 = 9,24$ эВ — для бензола, $I_1 = 7,86$ эВ — для бензотиофена.

Термодинамические параметры комплексов (1 : 1) бензола, бензотиофена и бензодитиофена с ТЦХДМ

Молекулярные комплексы	Термодинамические параметры		
	K_c , л/моль*	ΔH_k , кДж/моль	ΔS_k , Дж/К моль
Бензол—ТЦХДМ	0,15 (-8,2 °С)	-2,0 ± 0,8	-23,5 ± 3,2
Бензотиофен—ТЦХДМ	0,55 (-8,8 °С)	-5,7 ± 0,5	-26,7 ± 2,0
Бензодитиофен—ТЦХДМ	2,90 (-4,0 °С)	11,2 ± 0,2	33,1 ± 0,6

* Ошибка определения K_c составляет 4,5%.

В ряде работ результаты исследований ЯМР сопоставлены с расчетами электронного строения нафталина и бензотиофена [36, 37], причем показана эквивалентность системы π -электронов бензотиофена и нафталина, а также дибензотиофена и флуорена.

Комплексы с переносом заряда, имеющие связь типа (π — π) между нафталином, бензотиофеном и 1,3,5-тринитробензолом (сильным акцептором π -электронов), изучены методом ПМР в работе [38]. Отмечено, что компоненты комплекса 1 : 1 расположены в параллельных плоскостях и центры их размещены друг над другом. Это хорошо согласуется с данными Малликена [39, 40] о комплексообразовании ароматических доноров электронов и акцепторов и с результатами изучения взаимодействия нафталина с хлорбензолом [41].

Нами проведено сравнительное изучение спектров ЯМР ^1H бинарных растворов нафталина и бензотиофена с рядом полярных соединений различных химических классов в CCl_4 [42]. Рассчитанные по этим данным величины K_c представлены в табл. 6.

Рассматривая механизм комплексобразования бензотиофена и нафталина с приведенными в табл. 6 полярными веществами, можно предположить, что ДМФА и N-метилпирролидон ведут себя так же, как в системах с бензолом и тиофеном, т. е. центром комплексобразования является атом азота, взаимодействующий с системой π -электронов доноров, причем компоненты комплексов размещаются в параллельных плоскостях.

В растворах, состоящих из бензотиофена или нафталина с моноэтаноламином, комплексы образуются за счет водородной связи групп ОН (или группы NH_2 моноэтаноламина) и системы π -электронов доноров. В случае пирролидона-2 можно предполагать образование комплексов за счет как

Таблица 6

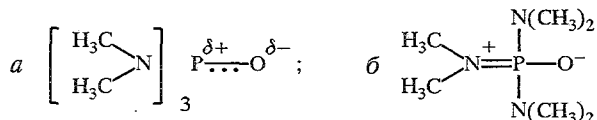
Константы стабильности комплексов (1 : 1) бензотиофена и нафталина с некоторыми полярными растворителями при 20 °С

Полярные растворители	K_c , л/моль*	
	бензотиофен	нафталин
Гексаметилфосфортриамид (гексаметапол)	8,6	2,3
N-Метилпирролидон	1,9	—
ДМФА	1,3	0,5
Пирролидон-2	2,0 ⁴⁰	0,5 ⁴⁰
Моноэтаноламин	0,5 ⁴⁰	0,940
Диэтиленгликоль	5,3	4,6

* Стандартные ошибки при расчете K_c не превышают 3%.

Н-связи группы NH, так и частичного положительного заряда на атоме азота.

Как видно из табл. 6, наиболее сильное взаимодействие у бензотиофена и нафталина проявляется в растворах с гексаметаполом. Для него предполагается два варианта распределения зарядов в молекуле [43]:



Поскольку положительно заряженный атом фосфора сильно экранирован, можно предполагать, что лишь атом азота является центром акцепторной активности при образовании π -комплексов с бензотиофеном и нафталином. Размер и пирамидальная форма молекулы гексаметапола создают стерические затруднения для координации, что приводит к образованию комплексов с необычной стереохимией [44].

Анализ комплексобразования конденсированных ароматических систем и S-гетероциклов с полярными растворителями, также как и тиофена и бензола, показывает, что во многих случаях наблюдается различная стабильность комплексов бензотиофена и нафталина с одними и теми же полярными соединениями.

Резюмируя обзорный материал по комплексобразованию S-гетероциклов в растворах с полярными соединениями, следует отметить, что именно указанное выше обстоятельство можно использовать, решая проблемы разделения смесей ароматических углеводородов и сопутствующих им в технических смесях S-гетероциклов методами экстракции или экстрактивной ректификации, которые основаны на использовании селективных органических растворителей.

Так, на основании результатов изучения комплексобразования бензола и тиофена с рядом полярных веществ нами были выбраны в качестве наиболее перспективных растворителей ДМФА и N-метилпирролидон. Проведенные дальнейшие физико-химические исследования подтвердили возможность использования этих веществ для селективного разделения технических смесей бензола и тиофена методом экстрактивной ректификации [5]. При ректификации на колке в присутствии одного из этих растворителей тиофен в значительно большей степени, чем бензол, удерживается в нижней части колонны и в кубе за счет более устойчивых комплексов с растворителем, концентрация которого в этой части колонны составляет 80...85%, а очищенный от тиофена бензол отбирается в виде дистиллята с верха колонны [46].

В дальнейшем нами было показано, что ДМФА и N-метилпирролидон могут быть использованы аналогичным образом при разделении смесей толуола с 2- и 3-метилтиофенами [47].

При решении проблемы разделения технических смесей нафталина и бензотиофена была рассмотрена возможность использования двух методов разделения: жидкостной экстракции в системе двух практически несмешивающихся (или с ограниченной взаимной растворимостью) растворителей и экстрактивной ректификации.

Для разделения нафталина и бензотиофена жидкостной экстракцией можно использовать систему из неполярного (гептан, октан) и полярного (гексаметапол, ДМФА или диэтиленгликоль) растворителей (см. табл. 6). В такой двухфазной системе при 20...25 °C наиболее устойчивые комплексы с полярным растворителем образует бензотиофен, что приводит к обогащению последним экстракта (слой полярного растворителя), а слой неполярного растворителя при этом обогащается нафталином. Однако использование

ДМФА и гексаметапола оказалось неэффективным из-за довольно существенной взаимной растворимости с неполярным растворителем, в частности, растворимость ДМФА в октане ≤ 4 масс.%, а октана в ДМФА ≤ 10 масс.%. Поэтому наиболее приемлемым оказалось использование диэтиленгликоля [48].

При разделении технических смесей бензотиофена и нафталина методом экстрактивной ректификации целесообразно использовать в качестве селективного растворителя пирролидон-2 или гексаметапол (см. табл. 6), температура кипения которых выше, чем у разделяемых компонентов. В системе жидкость—пар в присутствии одного из этих растворителей паровая фаза в значительно большей степени обогащается нафталином, так как бензотиофен преимущественно удерживается в нижней части и кубе ректификационной колонны за счет образования более устойчивых комплексов с растворителем, в частности с пирролидоном-2, концентрация которого в нижней части колонны достигает 85...90% [49, 50].

Таким образом, на основе приведенных примеров проиллюстрирована практическая возможность применения данных о комплексообразовании в растворах для поиска и подбора эффективных экстрактивных агентов для процессов разделения и очистки рассматриваемых соединений.

На такой же основе могут быть выбраны органические растворители в качестве среды для проведения тех или иных химических превращений указанных гетероциклических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беленький Л. И., Захаров Е. П., Калик М. А., Литвинов В. П., Стоянович Ф. М., Тайц С. З., Фабричный Б. П. Новые направления химии тиофена / Под ред. Я. Л. Гольдфарба. — М.: Наука, 1976. — 424 с.
2. Magnasco J., Ode F. // *Scientia*. — 1964. — Vol. 31. — P. 5.
3. Scancke A., Scancke P. A. // *Acta Chem. Scand.* — 1970. — Vol. 24. — P. 23.
4. Dewar M., Trinajstic N. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1970. — Vol. 92. — P. 1453.
5. Momicchioli F., Rastelli A. // *J. Molec. Spectr.* — 1967. — Vol. 22. — P. 310.
6. Trinajstic N., Hinchliffe A. // *Z. Phys. Chem. N. F.* — 1968. — Bd 59. — S. 271.
7. Rušič B., Kovač B., Klasine L. // *Z. Naturf.* — 1978. — Bd A33. — S. 1006.
8. Angeloni A. S., Tramontini M. // *Boll. Scient. Fac. Chim. industr. Bologna*. — 1963. — Vol. 21. — P. 217.
9. Kiezel L., Liszka M., Rutkowski M. // *Spectrosc. Lett.* — 1979. — Vol. 12. — P. 45.
10. Bechtold W. B., Goldstein J. H. // *Org. Magn. Reson.* — 1981. — Vol. 16. — P. 28.
11. Guimon C., Guimon M. F., Prister-Guillouzo G., Geneste P., Olive J. L., Ungs N. // *Phosphorus and Sulfur*. — 1979. — Vol. 5. — P. 341.
12. Lin W.-C., Tsay S.-J. // *J. Phys. Chem.* — 1970. — Vol. 74. — P. 1037.
13. Lawrence J. A. // *Chem. Rev.* — 1954. — Vol. 54. — P. 713.
14. Hatton J. V., Schneider W. G. // *Canad. J. Chem.* — 1962. — Vol. 40. — P. 1285.
15. Sandovol. A. A., Hanna M. W. // *J. Phys. Chem.* — 1966. — Vol. 70. — P. 1203.
16. Ladaal T. // *Tetrah. Lett.* — 1966. — N 14. — P. 1683.
17. Ronayne J., Williams D. H. // *Chem. Commun.* — 1966. — N 20. — P. 712.
18. Radeaglia R., Fogarasi G., Storek W. // *Z. Phys. Chem.* — 1969. — Bd 242. — S. 113.
19. Rudakoff G., Radeaglia R., Junghans P., Ha-Phuong T., Köhler W. // *Z. Chem.* — 1971. — Bd 11. — S. 307.
20. Rudakoff G., Ha-Phuong T., Junghans P., Radeaglia R. // *Z. Chem.* — 1972. — Bd 12. — S. 37.
21. Ha-Phuong T., Junghans P., Rudakoff G., Radeaglia R. // *Z. Chem.* — 1972. — Bd 12. — S. 234.
22. Bak B., Christensen D., Rastrup-Andersen J., Tennenbaum E. // *J. Chem. Phys.* — 1956. — Vol. 25. — P. 892.
23. Зарецкий М. И., Коган В. Б., Кессених А. В., Кононов И. Ф., Шмелев Л. В. // *ЖОХ*. — 1972. — № 3. — С. 671.
24. Зарецкий М. И., Коган В. Б., Кононов И. Ф. // *ЖПХ*. — 1974. — № 10. — С. 2269.
25. Appleton W. C., Tyrrel J. // *J. Phys. Chem.* — 1978. — Vol. 82. — P. 325.
26. Aloisi G., Santini S., Savelli G. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* — 1975. — Part 1. — Vol. 71. — P. 2045.
27. Джуманазарова А. З., Абронин И. А., Литвинов В. П., Жидомиров Г. М., Корсунов В. А. // *ХГС*. — 1979. — № 11. — С. 1456.
28. Гольдштейн И. П., Федоров А. П., Старостина Т. А., Рыбакова Л. Ф., Гурьянова Е. Н. // *ЖОХ*. — 1984. — Т. 54. — С. 1363.

29. *Aloisi G., Pignataro S.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* — 1973. — Part 1. — Vol. 69. — P. 534.
30. *Canselier J. P., Domenech S., Stankovsky S.* // *Canad. J. Chem.* — 1982. — Vol. 60. — P. 682.
31. *Eon C., Pommer C., Guiochon G.* // *J. Phys. Chem.* — 1971. — Vol. 75. — P. 2632.
32. *Boyadiev B.* // *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* — 1987. — Bd 91. — S. 225.
33. *Орешикина Г. А., Стоцкая Л. Л., Кренцель Б. А.* // *ДАН.* — 1972. — Т. 207. — С. 878.
34. *Ewing D. F., Scrowston R. M.* // *Org. Magn. Reson.* — 1971. — Vol. 3. — P. 405.
35. *Tanaka H., Nakagawa H., Yamada K.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* — 1981. — Vol. 54. — P. 3665.
36. *Palmer M. H., Kennedy S. M.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* — 1974. — Part 2. — n 15. — P. 1893.
37. *Bartle K. D., Jones D. W., Jones D. W., Matthews R. S.* // *Tetrahedron.* — 1971. — Vol. 27. — P. 5177.
38. *Alexandre M., Rigny P.* // *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* — 1972. — Vol. 17. — P. 19.
39. *Mulliken R. S.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1952. — Vol. 74. — P. 811.
40. *Mulliken R. S.* // *J. Phys. Chem.* — 1952. — Vol. 56. — P. 801.
41. *Орловская Л. В., Маркова Л. С., Терлугова А. Ф.* // *Вопросы молекулярной спектроскопии.* — Новосибирск, 1974. — С. 202.
42. *Подоляк В. Г., Прокофьев Е. П., Зарецкий М. И., Тайц С. З., Усышкина И. В., Голуб В. Б.* // *ЖОХ.* — 1979. — № 7. — С. 1609.
43. *Normant H.* // *Angew. Chem.* — 1967. — Bd 79. — S. 1029.
44. *Гутман В.* // *Химия координационных соединений в неводных растворах.* — М.: Мир, 1971. — С. 220.
45. *Зарецкий М. И., Коган В. Б., Кононов И. Ф., Подоляк В. Г.* // *ЖПХ.* — 1971. — № 3. — С. 579.
46. *Зарецкий М. И., Мозжухин А. С., Першина Л. А., Тайц С. З., Голуб В. Б., Чартов Э. М.* // *Кокс и химия.* — 1989. — № 2. — С. 20.
47. *Зарецкий М. И., Коган В. Б., Тайц С. З., Кононов И. Ф., Подоляк В. Г., Усышкина И. В.* // *ЖПХ.* — 1972. — № 11. — С. 2592.
48. *Зарецкий М. И., Подоляк В. Г., Голуб В. Б., Усышкина И. В., Тайц С. З., Кононов И. Ф., Дубровская Д. П., Горохова З. Я.* // *Кокс и химия.* — 1976. — № 14. — С. 24.
49. *Подоляк В. Г., Усышкина И. В., Зарецкий М. И., Тайц С. З., Голуб В. Б.* // *ЖПХ.* — 1979. — № 9. — С. 2108.
50. *Подоляк В. Г., Зарецкий М. И., Тайц С. З., Усышкина И. В., Голуб В. Б., Чартов Э. М.* // *Кокс и химия.* — 1981. — № 11. — С. 32.