

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИЧЕСКИ КОНТРОЛИРУЕМОГО КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРА-4-ХЛОР-ТЕТРА-5(5-МЕТИЛ-2-ИЗО-ПРОПИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНА С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

© 2024 г. О. А. Петров^а, * Е. В. Шагалов^а, А. Н. Киселев^б, В. Е. Майзлиш^а, И. Г. Абрамов^с

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

^бИнститут химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

^сЯрославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

*e-mail: poa@isuct.ru

Поступила в редакцию 22.09.2023 г.

После доработки 22.09.2023 г.

Принята к публикации 20.10.2023 г.

Изучено взаимодействие впервые синтезированного тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфеноксифталоцианина с пиридином, 2-метилпиридином, морфолином, пиперидином, н-бутиламином, трет-бутиламином, диэтиламином и триэтиламином в бензоле. Реакция кислотно-основного взаимодействия относится к числу редко наблюдаемых медленных процессов и приводит к образованию кинетически устойчивых комплексов с переносом протонов. Предложено их строение. Показано изменение реакционной способности тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфеноксифталоцианина в зависимости от протонакцепторной способности и пространственного строения азотсодержащего основания.

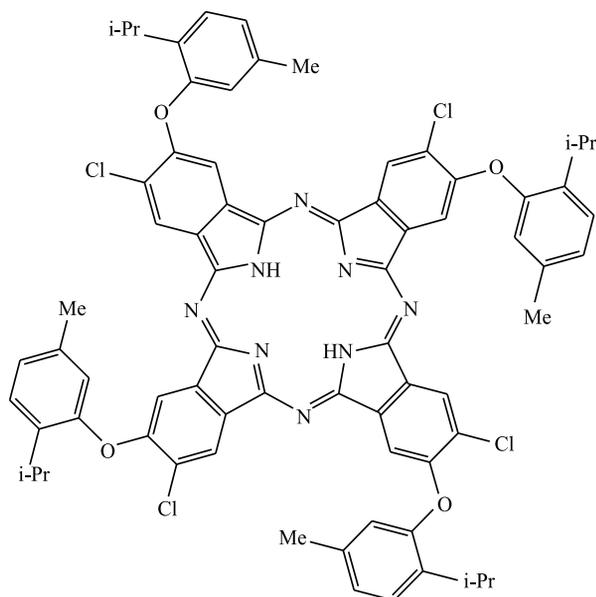
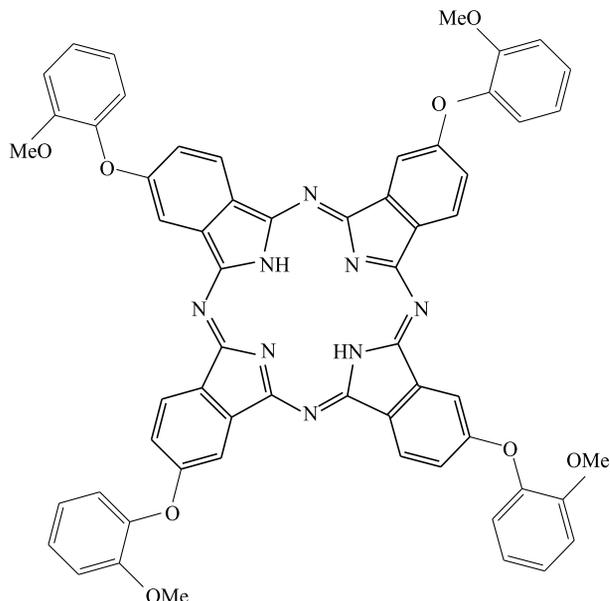
Ключевые слова: тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфеноксифталоцианин, азотсодержащее основание, кислотно-основное взаимодействие, кинетика, комплексы с переносом протонов

DOI: 10.31857/S0044453724060155, **EDN:** PXENJH

Химия макрогетероциклических соединений фталоцианинового ряда является предметом интенсивных исследований вследствие расширяющегося их применения в качестве жидкокристаллических, каталитических и сенсорных материалов, фотосенсибилизаторов синглетного кислорода, материалов для ИК-абсорбентов и др. [1–4]. Разнообразить область практического использования фталоцианинов (H_2Pc) позволяет не только структурная модификация их молекул, но и исследование физико-химических свойств. К числу значимых свойств H_2Pc следует отнести их способность вступать в нехарактерные для родственных соединений (порфиринов, корролов, сапфиринов) кинетически контролируемые кислотно-основные взаимодействия, которые во многом определяют устойчивость π -хромовой системы макроцикла в протонакцепторных средах [5]. Изучение кислотно-основных взаимодействий позволяет также выявить взаимосвязь между строением молекулы и ее реакционной способностью, что немаловажно для подбора оптимальных условий синтеза металлокомплексов фталоцианинов *in vitro* [6]. Среди многочисленного структурного многообразия H_2Pc особое внимание

уделяется макроциклам, содержащим в бензольных кольцах одновременно два различных заместителя, один из которых придает растворимость в неполярных органических растворителях, а другой оказывает влияние на полярность внутрициклических связей NH. К таким структурам относятся замещенные тетрафеноксифталоцианина, сведения о кислотно-основных взаимодействиях которых немногочисленны [7], а факторы, влияющие на эти процессы, далеки от полной ясности.

В связи с этим в данной работе изучено кислотно-основное взаимодействие (КОВ) тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфеноксифталоцианина с азотсодержащими основаниями (В) в бензоле, а также показано влияние структуры тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфеноксифталоцианина ($H_2PcCl_4(OPh-Me-i-Pr)_4$) и тетра-4(2-метоксифеноксифталоцианина ($H_2Pc(OPh-OCH_3)_4$) на кинетические параметры КОВ. В качестве В были взяты пиридин, 2-метилпиридин, морфолин, пиперидин (Pip), н-бутиламин ($BuNH_2$), трет-бутиламин (Bu^tNH_2), диэтиламин (Et_2NH) и триэтиламин (Et_3N)

(H₂PcCl₄(OPh-Me-i-Pr)₄)(H₂Pc(OPh-OCH₃)₄)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 4-хлор-5(5-метил-2-изо-пропил)фталонитрила проводили по методике [8]. Синтез безметалльного тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфенокси)фталочинина осуществляли по разработанной нами методике. Смесь 4-хлор-5(5-метил-2-изо-пропил)фталонитрила (100 мг) и лития (10 мг) кипятили в течение 2ч в 40 мл пентанола-1. Затем растворитель отгоняли с водяным паром, а полученный осадок темно-зеленого цвета отфильтровывали. При промывании водой литиевый комплекс тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфенокси)фталочинина демедалировался с образованием свободного лиганда — H₂PcCl₄(OPh-Me-i-Pr)₄. Его сушили при 60–65°C и хроматографировали на силикагеле 40–60мКм (Merck). Элюент — петролейный эфир. R_f=0.8. Выход: 16 мг (63%). Спектр ЯМР¹H (500 МГц, chloroform) δ 9.15–8.74 (m, 2H), 8.70–8.42 (m, 1H), 8.16 (dd, J = 12.3, 7.5 Hz, 2H), 8.03–7.73 (m, 2H), 7.60 (p, J = 9.2, 8.3 Hz, 3H), 7.49–6.88 (m, 10H), 2.78 (d, J = 33.4Hz, 4H), 2.58–2.16 (m, 9H), 2.02–1.05 (m, 21H), 1.05–0.45 (m, 8H); m/z: M = 1245.63 (вычислено M = 1245.13). Электронный спектр поглощения H₂PcCl₄(OPh-Me-i-Pr)₄ в бензоле λ_I = 704 нм (lgε_I = 5.01) и λ_{II} = 668 нм (lgε_{II} = 4.92). Бензол и азотсодержащие основания (ACROS) использовали без дополнительной очистки. Для проведения кинетических измерений в термостатируемую кювету спектрофотометра SHIMADZU-UV-1800 помещали свежеприготовленный раствор H₂PcCl₄(OPh-Me-i-Pr)₄ с постоянной концентрацией в бензоле и добавляли переменные

количества оснований. Скорость кислотно-основного взаимодействия определяли по уменьшению оптической плотности наиболее интенсивной Q_x-полосы при длине волны λ₁ = 704 нм. Минимальное значение оптической плотности в конце реакции указывало на отсутствие в реагирующей системе молекулярной формы H₂PcCl₄(OPh-Me-i-Pr)₄ и свидетельствовало об образовании продукта реакции. Различие в максимумах полос поглощения H₂PcCl₄(OPh-Me-i-Pr)₄ и его комплексов с переносом протонов позволило определить текущую концентрацию H₂PcCl₄(OPh-Me-i-Pr)₄ по формуле:

$$C = C^0 (A_0 - A_\infty) / (A_\tau - A_\infty),$$

где A₀, A_τ, A_∞ — оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_∞), C⁰ и C — начальная и текущая концентрации H₂PcCl₄(OPh-Me-i-Pr)₄. Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому наблюдаемую константу скорости кислотно-основного взаимодействия с н-бутиламином и пиперидином рассчитывали по формуле:

$$k_H = 1 / \tau \ln(C^0 / C).$$

Точность кинетических параметров оценивалась с помощью обычных методов статистики при доверительном интервале 95%. Использование метода Стьюдента позволило определить относительные ошибки в значениях k_H и E_a, которые составили 3.4–3.7 и 5% соответственно.

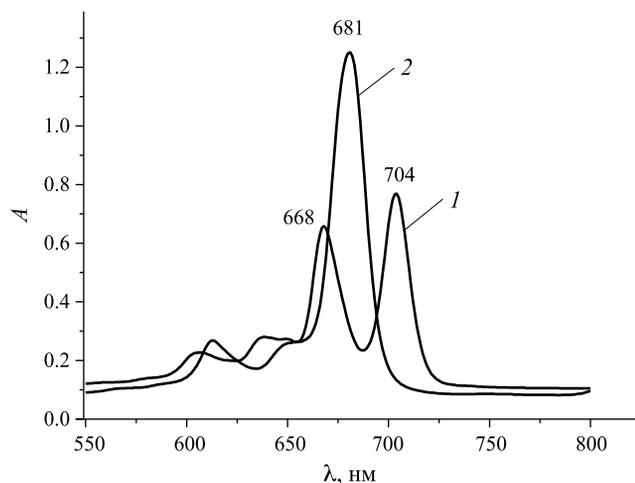


Рис. 1. Электронные спектры поглощения $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ в бензоле (1) и *n*-бутиламине (2) при 298 К.

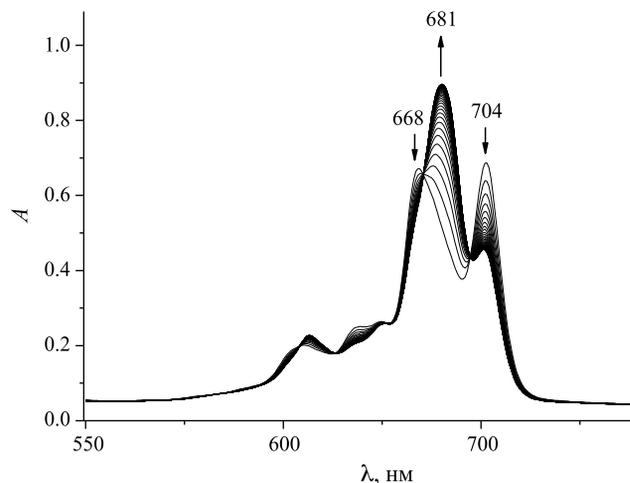


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ в присутствии *n*-бутиламина в течение 15 мин при 298 К и $C_{\text{BuNH}_2}^0 = 2.53$ моль/л в бензоле.

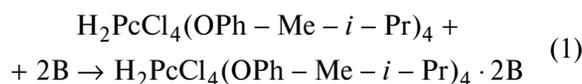
ОБУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные исследования показали, что в среде инертного бензола электронный спектр поглощения (ЭСП) $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ имеет в видимой области две расщепленные Q_x - и Q_y -составляющие Q -полосы с $\lambda_1 = 704$ и $\lambda_{II} = 668$ нм соответственно, что указывает на D_{2h} -симметрию молекулы (рис. 1). В среде протоноакцепторного *n*-бутиламина (пиперидина) расщепление Q -полосы исчезает, а симметрия молекулы повышается от D_{2h} до D_{4h} (рис. 1). Следовательно, $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ в присутствии BuNH_2 (Pip) проявляет свойства двухосновной NH-кислоты, а образующиеся при этом комплексы с переносом протонов не подвергаются деструкции с течением времени. На это указывает характер ЭСП $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ в *n*-бутиламине (пиперидине), который остается без изменений в течение ~ 67 ч при 333 К (рис. 1), в отличие от ЭСП комплексов образованных с участием β -замещенных порфиразинов [9].

Согласно [7], в кинетически устойчивых комплексах $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-OCH}_3)_4$ протоны NH-групп, связанные с атомом азота BuNH_2 (Pip), располагаются над и под плоскостью макроцикла. Кроме этого, атом водорода BuNH_2 (Pip) образует дополнительные водородные связи с двумя пирролеиновыми атомами азота макроцикла за счет их неподеленных электронных пар. Такое пространственное расположение оснований приводит к образованию "седловидной" конформации, в которой два из четырех противоположных внутрициклических атома азота располагаются ниже, а два других выше условной плоскости макроцикла. При этом четыре периферийных метоксифенокси

заместителя не лежат в плоскости фталоцианинового кольца. Комплексы $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ с BuNH_2 (Pip), скорее всего, имеют аналогичное пространственное строение, как и в случае структурно близкого $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-OCH}_3)_4$.

Кинетические исследования показали, что взаимодействие $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ с *n*-бутиламином и пиперидином наблюдается в интервале концентраций $C_{\text{BuNH}_2}^0 = C_{\text{Pip}}^0 = 0.5\text{--}5.06$ моль/л в бензоле. При этом не зависимо от природы основания спектрально регистрируется уменьшение интенсивности Q_x - и Q_y -составляющих Q -полосы с λ_1 и λ_{II} соответственно и одновременный рост интенсивности полосы поглощения с $\lambda = 681$ нм (рис. 2,3). Реакция



имеет первый порядок по NH-кислоте (рис. 4) и близкий к единице – по основанию (рис. 5), а кинетическое уравнение имеет вид:

$$-dC_1 / d\tau = kC_1C_B, \quad (2)$$

$$k = k_H / C_B, \quad (3)$$

где k_H и k – наблюдаемая и истинная константы скорости КОВ соответственно; C_1 – концентрация $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$; B – *n*-бутиламин (пиперидин).

Полученные данные указывают на бимолекулярный характер лимитирующей стадии кислотно-основного взаимодействия, а повышение

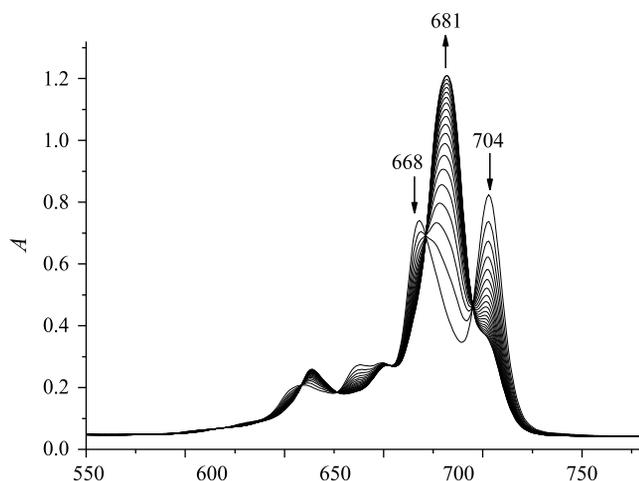


Рис. 3. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ в присутствии пиперидина в течение 19 мин при 298 К и $C_{\text{Pip}}^0 = 2.53$ моль/л в бензоле.

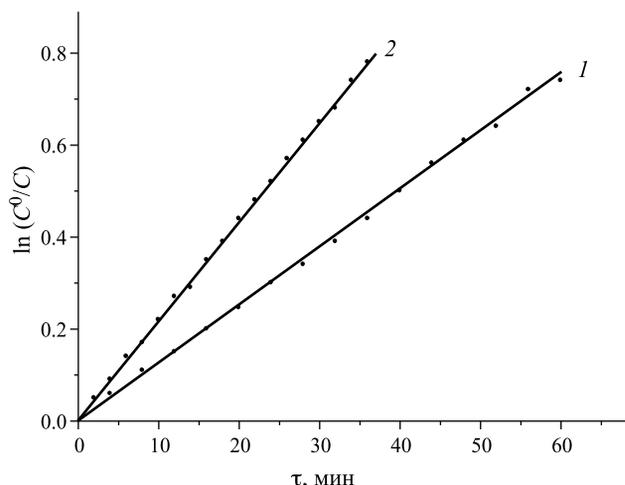


Рис. 4. Зависимости $\ln C^0/C$ от времени реакции $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ с BuNH_2 (1) и Pip (2) в бензоле при $T = 308$ (2) и 318 К (1) и $C_{\text{BuNH}_2}^0 = 1.27$ и $C_{\text{Pip}}^0 = 2.53$ моль/л в бензоле.

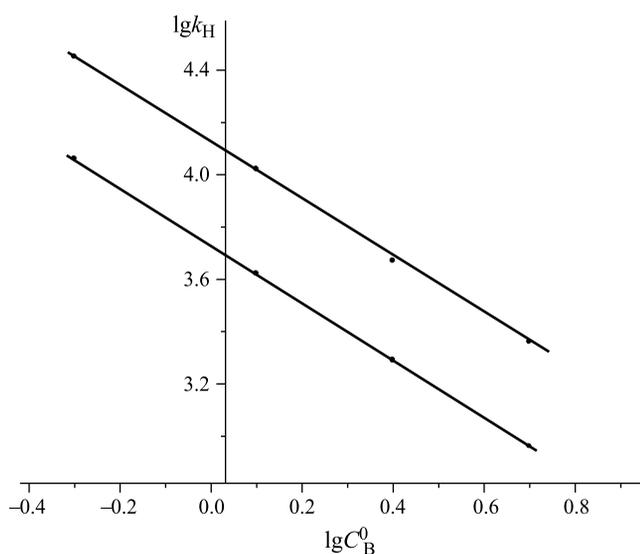
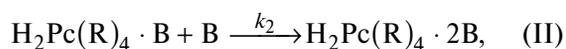
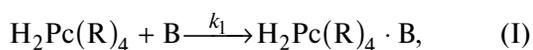


Рис. 5. Зависимости $\lg k_{\text{H}}$ от $\lg C_{\text{B}}^0$ для реакции $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ с BuNH_2 (1) и Pip (2) в бензоле при $T = 298$ (1) и 318 К (2).

симметрии $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ от D_{2h} до D_{4h} (рис. 2,3) свидетельствует о двухстадийном процессе переноса протонов от NH-кислоты к основанию:



где $\text{R} = \text{Cl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$.

Молекула *n*-бутиламина (пиперидина) осуществляет вывод из плоскости макроцикла одного из двух протонов NH-групп с образованием комплекса $\text{H}_2\text{Pc}(\text{R})_4 \cdot \text{B}$. Согласно [10,11], в ходе кислотно-основного взаимодействия (I) симметрия молекулы должна понижаться от D_{2h} до C_{2v} , а в ЭСП должен наблюдаться гипсохромный сдвиг длинноволновой компоненты Q_x , приводящий к уменьшению расщепления *Q*-полосы. Однако такие спектральные изменения в условиях значительного избытка основания не наблюдаются. Уменьшение концентрации $\text{H}_2\text{Pc}(\text{R})_4$ происходит без появления в реагирующей системе промежуточной спектральной формы – $\text{H}_2\text{Pc}(\text{R})_4 \cdot \text{B}$ (рис. 2,3). Этот факт позволяет полагать, что $k_1 < k_2$. Поскольку скорость кислотно-основного взаимодействия определялась по уменьшению оптической плотности наиболее интенсивной полосы поглощения Q_x ($\lambda_1 = 704$ нм), то $k_1 = k_{\text{H}}$.

Результаты эксперимента показывают (таблица 1), что взаимодействие $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ с основаниями в бензоле характеризуется низкими скоростями и сравнительно высокими значениями E_a процесса, не свойственными для подавляющего большинства относительно простых жидкофазных кислотно-основных систем [12, 13]. Причина этого явления связана с действием стерической составляющей $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$. Ароматическая система, включающая 16-членный порфиразиновый макроцикл (C_8N_8) и аннелированные с ним четыре бензольных кольца, способствует уменьшению конформационной подвижности молекулы. Достаточно высокая жесткость плоской конформации фталоцианинового макроцикла по сравнению с порфириновым [14] обуславливает

Таблица 1. Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ и $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-OCH}_3)_4$ с азотсодержащими основаниями в бензоле, $C^0_{\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4} = C^0_{\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-OCH}_3)_4} = 1.13 \times 10^{-5}$ моль/л

C^0_{B} , моль/л	T , К	$k_{\text{H}} \times 10^5$, с ⁻¹	$k \times 10^5$, л/(моль с)	E_a , кДж/моль
$\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ <i>n</i> -Бутиламин				
0.50	298	3.50	7.45	30
	308	5.10	10.85	
	318	7.50	15.95	
1.27	298	9.55	7.40	30
	308	14.06	10.90	
	318	20.50	15.90	
2.53	298	21.05	7.57	29
	308	30.47	11.00	
	318	44.30	16.00	
5.06	298	43.45	7.30	28
	308	63.67	10.70	
	318	93.70	15.75	
Пиперидин				
0.50	298	4.56	9.70	25
	308	6.16	13.10	
	318	8.60	18.30	
1.27	298	12.83	9.95	24
	308	17.32	13.43	
	318	23.73	18.40	
2.53	298	26.73	9.65	23
	308	36.34	13.12	
	318	50.55	18.25	
5.06	298	58.48	9.83	24
	308	80.08	13.46	
	318	108.30	18.20	
$\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-OCH}_3)_4$ [7] <i>n</i> -Бутиламин				
5.06	298	5.70	1.56	44
	313	13.40	3.65	
	323	22.55	6.15	
	333	37.50	10.30	
Пиперидин				
5.06	298	14.50	4.00	50
	313	38.50	10.60	
	323	68.00	18.70	
	333	124.00	34.00	

Примечание. Параметры при 298 К для $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ рассчитаны по уравнению Аррениуса.

более сильное пространственное экранирование атомами и π -электронами протонов NH-групп. Это затрудняет благоприятный контакт реакционных центров молекул-партнеров, что находит отражение в кинетических параметрах процесса. При этом электронная составляющая, связанная с увеличением полярности NH-связей $\text{H}_2\text{PcCl}_4(\text{OPh-Me-}i\text{-Pr})_4$ за счет электроноакцепторного влияния

четырёх атомов хлора и мезо-атомов азота, изменяется несимбатно пространственной и не играет ключевой роли в кислотно-основном взаимодействии.

Дальнейшее изменение кинетических параметров КОВ наблюдается в тех случаях, когда не только протонодонорный, но и протоноакцепторный

центр оказывается стерически экранирован либо разветвленной углеводородной цепью в амине, либо в результате увеличения в нем числа алкильных заместителей. В отличие от *n*-бутиламина ($pK_a^{298} = 10.60$ [15]) близкие по основности трет-бутиламин ($pK_a^{298} = 10.68$ [15]), диэтиламин ($pK_a^{298} = 10.93$ [15]) и триэтиламин ($pK_a^{298} = 10.87$ [15]) не вступают в кислотно-основное взаимодействие с $H_2PcCl_4(OPh-Me-i-Pr)_4$. Его электронный спектр поглощения в среде этих оснований содержит расщепленную *Q*-полосу, как и в бензоле (рис. 1), которая не претерпевает изменений в течение ~ 55 ч при 333 К. Аналогичная спектральная картина сохраняется для $H_2Pc(OPh-OCH_3)_4$ в системе бензол – Bu^1NH_2 (Et_2NH , Et_3N) [7]. В случае циклических оснований максимальные скорости КОВ, судя по значениям k^{298} (таблица 1), наблюдаются для пиперидина ($pK_a^{298} = 11.23$ [15]), имеющего стерически доступный атом азота в составе молекулы, находящейся в “кресловидной” конформации [16]. Замена в пиперидиновом цикле атома углерода на кислород не влияет на пространственное строение амина [17], но приводит к перераспределению электронной плотности и понижению pK_a^{298} на ~ 2.7 единицы. В результате этого кислотно-основное взаимодействие $H_2PcCl_4(OPh-Me-i-Pr)_4$ с морфолином ($pK_a^{298} = 8.50$ [15]) не наблюдается. Пиридин ($pK_a^{298} = 5.23$ [15]) и 2-метилпиридин ($pK_a^{298} = 6.00$ [15]) вследствие их минимально выраженной протонноакцепторной способности также не вступают во взаимодействие с $H_2PcCl_4(OPh-Me-i-Pr)_4$.

Анализ кинетических данных (таблица 1) показывает, что несмотря на структурную близость замещенных тетрафеноксифталоцианина, $H_2PcCl_4(OPh-Me-i-Pr)_4$ в реакции с основаниями в бензоле более активен, чем $H_2Pc(OPh-OCH_3)_4$. В случае с $BuNH_2$ и Pr скорость переноса протонов NH-групп $H_2PcCl_4(OPh-Me-i-Pr)_4$ и $H_2Pc(OPh-OCH_3)_4$, судя по значениям k^{298} , различается в ~ 4.7 и 2.5 раза соответственно на фоне изменения E_a процесса. Этот факт не является неожиданным, если принять во внимание, что четыре замещенных фенокси фрагмента не лежат в плоскости фталоцианинового макроцикла [7], не участвуют с ним в сопряжении, и как следствие, не оказывают заметного влияния на NH-кислотность молекулы. Напротив, влияние атомов хлора на NH-центры передается по индуктивному (–I) эффекту и за счет менее сильного эффекта *p*, π -сопряжения с макроциклом (+M–эффект). Благодаря выраженному –I-эффекту наблюдается рост полярности NH-связей, что находит отражение в значениях k^{298} и E_a процесса. Если атомы хлора располагаются не в бензольных, а в пиррольных кольцах макроцикла, то влияние – I-эффекта значительно усиливается, что способствует существенному увеличению кислотности молекулы. При этом изменяется

механизм переноса протонов от NH-кислоты к основанию, а образующиеся в ходе КОВ комплексы с переносом протонов подвергаются деструкции с течением времени [9].

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что скорость кислотно-основного взаимодействия тетра-4-хлор-тетра-5(5-метил-2-изо-пропилфеноксифталоцианина с основаниями в бензоле будет уменьшаться, если молекулы-партнеры имеют пространственно экранированный кислотный и основной центр и обладают слабовыраженной протоннодонорной и/или протонноакцепторной способностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: Красанд, 2012. 480 с.
2. Ishikawa A., Ohata K., Yasukate M. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2015. V. 19. № 5. P. 1.
3. Gounden D.I., Nombona N., Van Zul W.E. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 420. P. 213359.
4. Ibrahim-Ouali M., Dumur F. // Molecules. 2019. V. 24. № 7. P. 1412.
5. Петров О.А. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 324.
6. Петров О.А. // Изв. АН. сер. хим. 2022. № 4. С. 613.
7. Петров О.А., Максимова А.А., Рассолова А.Е., и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 9. С. 1290.
8. Абрамов И.Г., Баклагин В.Л., Бухалин В.В., и др. // От химии к технологии. 2022. Т. 3. Вып. 4. С. 53.
9. Петров О.А. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 549.
10. Toyota K., Hasegawa J., Nokatsuji H. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 250. № 5–6. P. 437.
11. Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D. // Phthalocyanines: Properties and Applications. N. Y.: VCH Publ. Inc., 1996. V 4. P. 23.
12. Молекулярные взаимодействия / Под. ред. Г. Райтчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. Т. 2. 599с.
13. Базилевский М.В., Венер М.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 1. С. 3.
14. Березин Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Красанд, 2010. 424с.
15. The Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by W.M. Haynes. Boca-Raton, London, N. Y.: Taylor and Francis. 2013. 2668 p.
16. Anet F.A. L., Yavari I. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V.99. P. 2794.
17. Blackburne I.D., Katritzky A.R., Takeuchi Y. // Accounts Chem. Res. 1975. V. 8. P. 300.